

JUL 24 1937

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
H. GEIGER

106. BAND. 3. UND 4. HEFT

MIT 48 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 16. JUNI 1937)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1937

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Verfügung zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Die notwendig gewordene Umfangverminderung der Zeitschrift für Physik macht es erforderlich, an die zur Veröffentlichung eingesandten Arbeiten einen schärferen Maßstab anzulegen als bisher. Die Anforderungen, welche in Zukunft an alle Arbeiten in sachlicher und formaler Hinsicht gestellt werden, sind aus den untenstehenden Richtlinien zu ersehen. Der Herausgeber knüpft daran die Bitte, daß jeder Autor durch Kürze und Klarheit seines Manuskriptes zur Hebung der Zeitschrift beitragen möge. Nicht die Länge bestimmt den Wert einer Arbeit, sondern der Umfang der neuen Erkenntnisse und die Prägnanz der Darstellung.

Richtlinien.

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können in der bisher üblichen Breite keinesfalls mehr aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien voll entsprechen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

„Umweganregung“, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen ¹⁾.

Von **M. Renninger** in Stuttgart.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1937.)

Die Intensität von Röntgenreflexen, vor allem solcher, die infolge von Unterdrückung durch den Strukturfaktor schwach sind, erweist sich als azimutabhängig in der Weise, daß bei bestimmten *Einfallszimuten* scharfe *Intensitätsmaxima* auftreten. Deren Erklärung findet sich darin, daß unter diesen Azimuten der Primärstrahl „Nebenreflexe“ anregt, die durch weitere Reflexionen von der „Differenz“-Ordnung zwischen Haupt- und Nebenreflex auf einem „*Umweg*“ in die Austrittsrichtung des Hauptreflexes umgelenkt werden. — Bei härterer Strahlung liegen diese Maxima so dicht, daß z. B. mit Mo-Strahlung die „eigentliche“ Intensität des „verbotenen“ (222)-Reflexes von Diamant nicht mehr meßbar ist. Auch überhaupt nicht vorhandene Interferenzordnungen, wie z. B. der durch Raumgruppenauslöschung verbotene (200)-Reflex des Diamanten, treten durch die „Umweganregung“ auf, letzterer bei Mo-Strahlung so stark, daß seine *kleinste* Intensität etwa ein Sechstel der mittleren Intensität von (222) beträgt, während die höchsten Spitzen die Minimalwerte um das 70fache überragen. — Fälschungen von Intensitätsmessungen durch die Umweganregung sind in vielen Fällen zu befürchten. — Weniger einschneidend, wenn auch immerhin merklich, werden die nicht durch den Strukturfaktor benachteiligten Reflexe betroffen. — Versuche theoretischer Intensitätsansätze werden gegeben, deren quantitative Anwendbarkeit zwar beschränkt ist, die aber immerhin das anschauliche Verständnis der Vorgänge wesentlich fördern. Sie machen eine starke Abhängigkeit derselben von der Kristallgröße und in besonderer Art von der Kristallgüte wahrscheinlich und führen zu dem Ergebnis, daß für das Ausmaß von Umweganregung und Aufhellung maßgebend weniger Werte des „integralen Reflexionsvermögens“ als direkte Reflexionskoeffizienten sind. Bei Pulveraufnahmen (mit grobkörnigem Pulver) müssen — experimentell zwar noch nicht bestätigt — Debye-Scherrer-Ringe verbotener Reflexe, wie Diamant-(200), auftreten. — Besondere Kombinationen der Umwegreflexionen bieten eine sehr einfache Methode für Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten. Für Diamant wird eine solche durchgeführt und ergibt: $a = 3,5594_{\pm} \pm 0,0001$.

1. Einleitung. 2. Experimentelle Einzelheiten. 3. Allgemeine Darstellung und Diskussion. 4. Weiteres Versuchsmaterial an Diamant-(222). Variation der Wellenlänge. 5. Völlig vorgetäuschte verbotene Reflexe. 6. Auswirkung bei regulären, vom Strukturfaktor nicht benachteiligten Reflexen. 7. Theoretische Intensitätsansätze. 8. Einfluß der Kristallgüte und Kristallgröße. Verbotene Debye-Scherrer-Ringe durch Umweganregung? 9. Gitterkonstantenbestimmung.

¹⁾ Vorläufige kurze Veröffentlichung erfolgte: Naturwissensch. **25**, 43, 1937. Bei der Korrektur: Inzwischen wurde die Erscheinung auch von J. Weigle u. H. Mühsam (Helv. Phys. Act **X**, **139**, 1937) theoretisch gefordert und Mitteilung experimenteller Ergebnisse in Aussicht gestellt.

1. Einleitung.

Die Braggsche Interferenzbedingung für Reflexion von Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar im Kristallgitter läßt bekanntlich für die Einfallsrichtung einen Freiheitsgrad offen. Sie legt nur den Glanzwinkel ϑ zwischen Netzebene und Einfallsstrahl fest und bleibt unverändert erfüllt bei Änderung des Einfallsazimuts, d. h. etwa einer Drehung der reflektierenden Netzebene in sich selbst. Selbstverständlich muß auch die von einer Netzebene reflektierte *Intensität* unabhängig vom Einfallsazimut sein. Unter dieser Voraussetzung werden ja alle Intensitätsmessungen für Strukturuntersuchungen u. ä. ausgeführt.

Bekannt ist, daß diese Voraussetzung unter Umständen durchbrochen sein kann durch die Erscheinung der sogenannten „Aufhellung“¹⁾, einer *Schwächung* der reflektierten Intensität unter solchen Azimuten, bei denen vom Primärstrahl außer der untersuchten „Haupt“-Reflexion eine weitere, „Neben“-Reflexion, angeregt wird. Ein solcher Nebenreflex schwächt den Hauptreflex dadurch, daß er dem Primärstrahl Energie entzieht. Jedoch bleibt die praktische Auswirkung dieser Erscheinung in mäßigen Grenzen und es werden im allgemeinen bei Intensitätsmessungen keine wesentlichen Fälschungen durch sie befürchtet.

Im folgenden soll von einer Erscheinung berichtet werden, bei der die Azimutunabhängigkeit des Reflexionsvermögens ebenfalls durchbrochen ist, und zwar in *entgegengesetztem* Sinne und in *einschneidenderer* Weise. Es zeigte sich nämlich bei Intensitätsmessungen an den Röntgenreflexen des Diamanten wiederholt ein auffallender Mangel an Reproduzierbarkeit für das Reflexionsvermögen der „verbotenen“ (222)-Interferenz an einem und demselben Kristallexemplar. Nachdem anfänglich die festgestellten Unterschiede einer Inhomogenität des Kristalls bezüglich Wachstumsgüte zugeschrieben worden waren, brachte schließlich eine nähere Verfolgung die überraschende Tatsache zum Vorschein, daß unter bestimmten engbegrenzten Einfallsazimuten das gesuchte Reflexionsvermögen auf ein Vielfaches des normalen ansteigt. Systematisches Absuchen, d. h. Registrierung des Reflexionsvermögens in Abhängigkeit vom Azimut, zeigte dann *periodisch wiederkehrende scharfe Maxima*, von denen die höchsten die normale (222)-Intensität auf das 10- bis 20fache erhöhen. Und zwar treten die *Maxima*, ganz ebenso wie bei der Aufhellungserscheinung die *Minima*, unter solchen Azimuten auf, bei denen „Nebenreflexionen“ angeregt werden.

¹⁾ E. Wagner, Phys. ZS. **21**, 632, 1920; O. Berg, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **5**, 89, 1926; G. Mayer, ZS. f. Krist. **66**, 585, 1928.

2. Experimentelle Einzelheiten.

Nach der qualitativen Feststellung der Erscheinung wurde für ihre systematische Erfassung eine kleine Zusatzapparatur gebaut zu dem Ionisationsspektrometer¹⁾, das sonst für die Intensitätsmessungen diente (Fig. 1).

Der Kristall ist aufgekittet auf eine Metallplatte P , so, daß die zur Untersuchung stehende Netzebene dieser ungefähr parallel ist. Diese Platte ist in sich, d. h. um eine ihr senkrechte horizontale Achse A_1 , in Kugellagern drehbar. Justierschrauben S dienen dazu, die Parallelität zwischen Netzebenennormale und Drehachse genau herzustellen. — Diese ganze Anordnung ist befestigt auf einem Drehtisch des Spektrometers, drehbar um eine vertikale Achse A_2 . Hiermit wird der Bragg'sche Winkel ϑ eingestellt und bleibt während der Aufnahme unverändert. Der einfallende

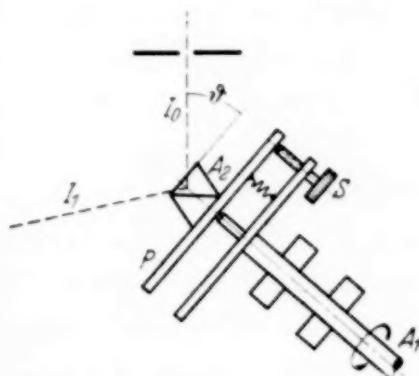


Fig. 1. Kristalltisch für Azimutdrehung (schematisch).

Röntgenstrahl geht durch den Schnittpunkt beider Achsen im Innern des Kristalls. Kurz vor dem Kristall wird er durch eine quadratische Bleiblennde auf einen Querschnitt von ungefähr 1×1 mm begrenzt. Die gesamte vom Kristall reflektierte Strahlung gelangt ohne weitere Ausblendung in einer Ionisationskammer mit größerem Eintrittsfenster zur Messung. Der Ionisationsstrom wird gleichstromverstärkt mit einer Philips Elektrometer-Triode und mit Galvanometer registriert. Der Registrierschlitten wird von einem kleinen Synchronmotor (AEG für Zeitlaufwerke) jeweils innerhalb einer Zeit von 10 Minuten über seine Gesamtlänge hochgezogen. Ein ebensolcher Synchronmotor dreht gleichzeitig den Kristall um die horizontale Achse. Zwei Drehgeschwindigkeiten sind vorgesehen: *Entweder* eine volle Azimutdrehung um 360° während der 10minütigen Registrierdauer, indem die 3 mm starke, einmal in der Minute umlaufende Achse eines Motors durch Friktion eine Hartgummischeibe von 30 mm Durchmesser auf der Kristallachse antreibt. *Oder* eine Drehung um 60° während der 10 Minuten, durch direkte Kupplung der Kristallachse mit der einmal in der Stunde umlaufenden Achse eines anderen Motors.

¹⁾ Beschr.: ZS. f. Krist. **89**, 344, 1934. Dort allerdings noch ohne automatische Registrierung.

Der erste Teil der Versuche wurde mit Cu- K -Strahlung ausgeführt, mit der die Erscheinung auch zuerst festgestellt worden ist. Später erwiesen sich noch Messungen mit Mo- K_{α} als wünschenswert und führten zu weiteren aufschlußreichen Ergebnissen.

Bei der größeren Wellenlänge konnte für den Primärstrahl die direkte Strahlung aus der Röntgenröhre Verwendung finden, während die härtere Strahlung infolge des viel stärkeren Hervortretens des Kontinuums und des Streuhintergrundes eine Vormonochromatisierung verlangte. Ein abgeschliffener schmelzflußgezogener Steinsalzkrystall besorgte diese.

Als Strahlungsquellen dienten Strichfokus-Metalixröhren der Firma C. H. F. Müller, betrieben mit Gleichspannung von 20 bis 40 kV.

Es ist wünschenswert, daß unter jedem Azimut die zur Messung kommende reflektierte Intensität einen Integralwert gibt über den gesamten Bereich des Glanzwinkels ϑ , unter dem der Kristall reflektiert, also proportional ist dem „integralen Reflexionsvermögen“, der einzigen Größe, die ein wirklich definiertes Maß gibt für die Intensität von Röntgenreflexionen. Diese Voraussetzung läßt sich dadurch erfüllen, daß die horizontale Winkelöffnung des auf den Kristall einfallenden Strahls mindestens so groß ist wie der ϑ -Bereich, unter dem der Kristall reflektiert. Im vorliegenden Fall war dies, wenigstens qualitativ, erreicht. Sowohl bei den Versuchen mit direktem, als denen mit monochromatisiertem Einfallsstrahl betrug diese Winkelöffnung ungefähr $\frac{1}{2}$ bis 1° , im ersteren Fall gegeben durch die geometrische Ausblendung, im letzteren durch den Reflexionswinkelbereich des Monochromatorkristalls. Andererseits war der Reflexionsbereich der untersuchten Kristalle (siehe Ziff. 8) teils viel kleiner, teils etwa gleich groß. — Ungefähr *ebenso* groß war die *vertikale*, azimutale Winkeldivergenz des einfallenden Strahls.

3. Allgemeine Darstellung und Diskussion der Erscheinung.

In Fig. 2 ist eine in der geschilderten Weise an einem Diamanten mit Cu K_{α} -Strahlung hergestellte Registrierung der Reflexionsintensität von (222) in Abhängigkeit vom Einfallsaazimut wiedergegeben. Der Nullwert des Reflexionsvermögens ist als gestrichelte Linie ungefähr eingetragen und die Höhe des stetigen Kurvenuntergrundes darüber bezeichnet also die „normale“ (222)-Intensität. Die sechsfache Periodizität der Maxima von 60 zu 60° läßt deutlich ihren Zusammenhang mit der Kristallsymmetrie erkennen.

Mehrfach wurde nachgeprüft, ob die in den Maximis erhöhte Intensität nicht etwa von Nebenreflexen herrührt, die *mit* in die Ionisationskammer

fallen. Jedoch wurde immer festgestellt, daß die Austrittsrichtung auch der erhöhten Intensität identisch mit der normalen (222)-Austrittsrichtung zusammenfällt. Andererseits konnte aber in einzelnen Fällen die Beobachtung gemacht werden, daß gerade dann, wenn der (222)-Strahl verstärkt ist, irgendwo *zusätzlich* auch ein Nebenreflex austritt. Dieser Befund

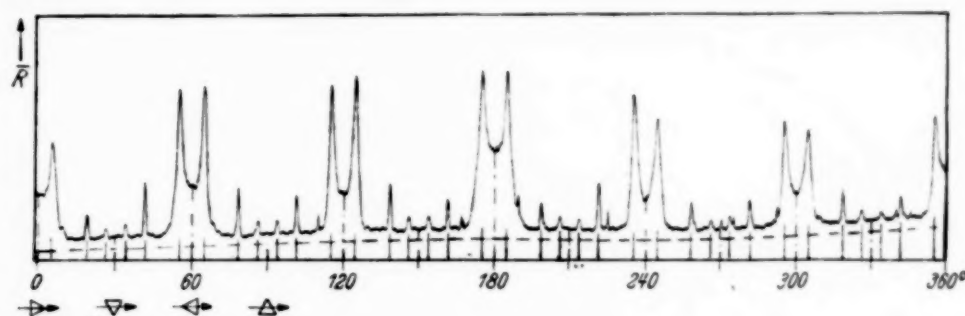


Fig. 2. Azimutregistrierung der Reflexionsintensität von Diamant (222) (— — — Nullwert) mit $\text{Cu } K_{\alpha}$. — · — · — Symmetrieachsen. (Die unregelmäßigen scharfen Zacken sind durch α -Teilchen in der Ionisationskammer verursacht).

war es, der zu der Vermutung führte, daß ein solches Zusammentreffen zum Wesen der Erscheinung gehört, also *immer* stattfindet.

Nachzuprüfen war diese Vermutung durch einen systematischen Vergleich sämtlicher Einfallsazimute, die einen Nebenreflex anregen, mit den Azimuten, bei denen die Maxima auftreten. Als sehr wertvolles Hilfsmittel hierzu erwies sich die von Kossel¹⁾ angegebene Methode der Aufzeichnung eines „vollständigen Reflexsystems“ auf eine Kugel. Es sind dies die Durchstoßungskreise der Interferenzkegel um die Pole der verschiedenen Netzebenen des in der Kugelmitte befestigt gedachten Kristalls. Sie bezeichnen sämtliche in einem Kristall bei bestimmter Wellenlänge möglichen interferierenden Eintritts- und Austrittsrichtungen. Jeder in Richtung eines Peripheriepunktes eines der Kreise eintretende Strahl regt einen auf demselben Kreis diametral gegenüber austretenden Interferenzstrahl an. Geschieht der Einfall in einem *Schnittpunkt mehrerer* Kreise, so treten natürlich auch *mehrere* Interferenzstrahlen aus, je einer auf jedem der am Schnittpunkt beteiligten Kreise. In Fig. 3 ist die Projektion einer solchen für Diamant und die Wellenlänge der $\text{Cu } K_{\alpha}$ -Linie gezeichneten Kugel in Richtung eines Oktaeder- (111)-Pols dargestellt. Der innerste Kreis um den Mittelpunkt der Figur gehört zur (222)-Reflexion, die für die Diskussion der Aufnahme Fig. 2 als Hauptreflexion zu betrachten ist. Unser Versuch der Azimutänderung ist gleichbedeutend mit einem Herum-

¹⁾ W. Kossel, Ann. d. Phys. **25**, 512. 1936.

Dabei erscheint es aber zunächst besonders verwunderlich, daß dies der Fall ist, trotzdem die Periodizität der Maxima in Fig. 2 eine sechszählige ist, gleichartige Kreisschnittpunkte aber nur in dreifacher Periodizität wiederkehren. Zwei im Abstand von 60° benachbarte Perioden der Aufnahme können also trotz ihres genau gleichartigen Aussehens nicht genau gleichartig entstanden sein. Gerade dieser Punkt, der anfangs einem Verständnis der Erscheinung so streng entgegenzustehen schien, führte aber dann zu ihrer Klärung. Durch ihn wurde der Blick darauf gelenkt, daß jedem Schnittpunkt, der einem Maximum zugeordnet werden kann, auf dem (222)-Kreis genau gegenüber ein weiterer Schnittpunkt mit einem anderen Kreis liegt und daß dieses mehrfache genaue Zusammentreffen nicht zufälliger Art sein kann.

In der Tat zeigt eine kurze Betrachtung am reziproken Gitter sofort, daß und inwiefern dies zutrifft. Es sei erinnert an die bekannte Ewaldsche Konstruktion der möglichen Interferenzrichtungen für eine vorgegebene Einfallsrichtung (Fig. 4). Um einen Gitterpunkt J_0 des reziproken Gitters wird entgegen der Einfallsrichtung die reziproke Wellenlänge aufgetragen und um den so gewonnenen „Ausbreitungspunkt“ A die „Ausbreitungskugel“ durch jenen Gitterpunkt beschrieben. Sämtliche auftretenden Strahlrichtungen ergeben sich dann als die „Ausbreitungsvektoren“ zu sämtlichen auf der Kugel liegenden Gitterpunkten (einschließlich des definitionsgemäß auf ihr liegenden der Einfallsrichtung zugehörigen). Es sollen nun J_1 und J_2 weitere solche Gitterpunkte bzw. Ausbreitungsvektoren sein. Dabei soll J_1 als Hauptreflex, J_2 als Nebenreflex gelten. Die Verbindungslinien J_0J_1 und J_0J_2 bezeichnen bekanntlich die Normalenrichtungen der Netzebenen, an denen die Reflexionen stattfinden. Die Reflexionsordnungen (Millerschen Indizes) sind gegeben durch die Koordinatendifferenzen der Endpunkte dieser Verbindungslinien. Zur Charakterisierung der verschiedenen Interferenzen verwenden wir im folgenden einfach die Bezeichnungen J_0J_1 , J_0J_2 usw.

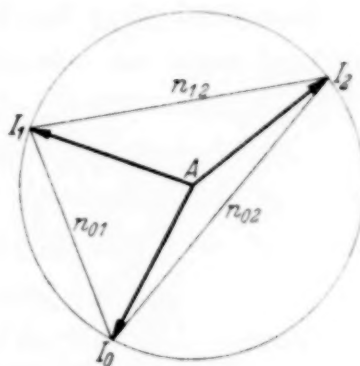


Fig. 4. Drei Strahlen im reziproken Gitter.

schneiden, genau in den Punkten, die die Azimute der höchsten der Maxima von Fig. 2 bezeichnen. Von diesen mehrfach bemerkenswerten Schnittpunkten bzw. Maximis soll weiter unten noch die Rede sein.

Nun sieht man sofort: *Nicht nur die beiden Netzebenen J_0J_1 und J_0J_2 sind an der Interferenzerscheinung beteiligt, sondern eine dritte kommt hinzu, nämlich J_1J_2 . An ihr wird Strahl J_1 direkt nach J_2 reflektiert und umgekehrt.* Ihre Ordnung ist gegeben durch die Differenz der Ordnungstripel der beiden anderen. Diese Tatsache ist bisher merkwürdig wenig beachtet und vor allem bei der Diskussion der Aufhellungserscheinung außer acht gelassen worden¹⁾. Sie bestätigt, daß wirklich die beobachtete Anordnung der Kreisschnittpunkte auf der Kossel-Kugel, paarweise auf Kreisdurchmessern¹⁾, eine prinzipielle ist. Den Schnittpunkten zweier Kreise $h_1k_1l_1$ und $h_2k_2l_2$ liegt auf *jedem* der beiden Kreise gegenüber ein Schnittpunkt mit einem der Kreise $(h_1 - h_2) (k_1 - k_2) (l_1 - l_2)$ und $(h_2 - h_1) (k_2 - k_1) (l_2 - l_1)$. Ausnahmen sind nur gegeben, wenn Kreise dieser letzteren, Differenz-, Ordnung nicht existieren, wenn diese Interferenz — die Interferenz J_1J_2 oder J_2J_1 in Fig. 4 — durch den Strukturfaktor verboten ist.

Damit haben wir jetzt die Voraussetzungen für die *Erklärung* unserer Erscheinung der Azimutabhängigkeit. „*Umweganregung*“ heißt, in kurzer Umschreibung, der Vorgang, der sie verursacht²⁾.

In der Richtung des Strahls J_1 , des Hauptreflexes, gelangt nicht nur Intensität auf dem direkten Weg durch Reflexion J_0J_1 , sondern auch auf dem Umweg über den Nebenreflex J_2 , der ja seinerseits als Primärstrahl angesehen werden kann für die Reflexion J_2J_1 . Ist die direkte Reflexion J_0J_1 eine schwache und sind die beiden anderen, J_0J_2 und J_2J_1 dagegen starke, so ist durchaus einleuchtend, daß auf diesem Umwege eine erhebliche Verstärkung des Strahles J_1 stattfinden kann, eine Verstärkung, welche die Schwächung

¹⁾ Auch Kossel beobachtete sie. Er schreibt (l. c., S. 525): „Da die (nach Einstrahlung in einem Schnittpunkt durch die Reflexionen) neu erreichten Richtungen vielfach selbst wieder Schnittpunkten entsprechen, spaltet sich die Bewegung weiter auf, wobei aber verschiedene Wege wieder zusammenführen.“ Die *prinzipielle* Natur dieser Tatsache scheint aber übersehen zu sein, sonst müßte an Stelle des „vielfach“ ein „immer“ stehen (wenigstens für den von Kossel behandelten Fall des einfachen flächenzentrierten Gitters, wo eine Differenz zweier erlaubten Ordnungen immer wieder eine erlaubte ergibt). Die Gewinnung dieser Einsicht ist an Hand des vollständigen Reflexnetztes schlecht möglich, während ein Blick aufs reziproke Gitter sie unmittelbar zeigt. — Dies ist ein Beispiel dafür, wie sich die beiden Darstellungsarten für die Geometrie der Röntgeninterferenzen weitestgehend gegenseitig ergänzen. Während das „vollständige Reflexsystem“ einen Überblick gibt über sämtliche überhaupt möglichen interferierenden Richtungen und über alle Einfallsrichtungen, die mehrere Interferenzstrahlen anregen, zeigt das reziproke Gitter in nicht zu übertreffender Anschaulichkeit die Verhältnisse bei vorgegebenen Strahlrichtungen. — ²⁾ Herrn Prof. Ewald bin ich für den Vorschlag dieses treffenden Namens zu besonderem Dank verpflichtet.

durch die unter allen Umständen auch in solchen Fällen vorhandene „Aufhellung“ bei weitem überwiegen kann.

Ebenso ist es jetzt begreiflich, wenn auch immer noch bemerkenswert, die sechsfache Periodizität der Maxima. Sie bedeutet, daß die Umwegverstärkung unabhängig ist von der Reihenfolge der beiden am Umweg beteiligten Interferenzordnungen. Daß es gleichgültig ist, ob in Fig. 4 J_0 oder J_1 Primärstrahl ist, ob die Umweganregung ihren Weg von J_0 über J_2 nach J_1 nimmt, d. h. zuerst vom Primärstrahl ein Nebenreflex der Ordnung J_0J_2 und von diesem die Ordnung J_2J_1 angeregt wird oder umgekehrt. Diese beiden Fälle wechseln in der Aufnahme Fig. 2 von 60° zu 60° ab für jede Maximumtype, wie sich in Fig. 3 leicht verfolgen läßt¹⁾.

Die Zuordnung der Maxima von Fig. 2 zu den jeweils am Umweg beteiligten Interferenzordnungen ist in Tabelle 1 verzeichnet. Als Nullwert für die Zahlenangaben der Azimutwinkel gilt dort das Azimut in Richtung auf einen Würfelpol (z. B. Richtung nach oben in Fig. 3).

Tabelle 1. Zuordnung der Umwegmaxima des Diamant-(222)-Reflexes mit CuK_α -Strahlung (Fig. 2).

Maxima	Azimute gemessen aus Registrierungen	Umweg über die Ordnungen	Azimute der Schnittpunkte auf der Kossel-Kugel, berechnet ³⁾
Hohe . . .	$n \cdot 60^\circ \pm 4,83^\circ (\pm 0,04^\circ)$	$(\bar{1}\bar{1}1)$ und $(331) \curvearrowright^2)$	$n \cdot 60^\circ \pm 5^\circ 03'$
Mittelhöhe .	$n \cdot 60^\circ \pm 18,5^\circ$	$(11\bar{1})$ „ $(113) \curvearrowright$	$n \cdot 60^\circ \pm 18^\circ 29'$
Kleinste . .	$n \cdot 60^\circ \pm 26,0^\circ$	$(3\bar{1}\bar{1})$ „ $(\bar{1}33) \curvearrowright$	$n \cdot 60^\circ \pm 25^\circ 58'$

Es bleibt nun aber noch die Gegenfrage zu beantworten: Sind die Maxima der Fig. 2 auch wirklich alle, die theoretisch erwartet werden können und müssen? Warum bleibt für die vielen anderen Schnittpunkte des (222)-Kreises mit anderen Kreisen in Fig. 3 die Umweganregung aus? Eine systematische Durchüberlegung zeigt, daß nichts anderes zu erwarten ist: Betrachten wir den Azimutbereich zwischen der Richtung senkrecht nach oben in der Figur und derjenigen um 60° weiter rechts im Uhrsinn, der alle überhaupt vorhandenen Schnittpunktstypen enthält. Dies sind außer den schon behandelten, mit Umweganregung verknüpften, die folgenden:

¹⁾ Genauer gesagt: Die *identischen*, und zwar die entgegengesetzt gleichen Strahlrichtungen unter Vertauschung von J_0 und J_1 gehören jeweils zu zwei um 180° des Azimuts auseinanderliegenden Maximis. — ²⁾ \curvearrowright bedeutet: + zyklische Vertauschungen. — ³⁾ Unter Zugrundelegung der Werte: Wellenlänge $\lambda = 1,5374 \text{ \AA}$, Gitterkonstante $a = 3,560 \text{ \AA}$.

1. Schnittpunkte mit den Kreisen $(20\bar{2})$ und (202) . Partner einer Umweganregung, d. h. Reflexordnungen, durch die die Nebenreflexe $(20\bar{2})$ und (202) in die Richtung des Hauptreflexes (222) geworfen werden könnten, wären hier: $(222) - (20\bar{2}) = (024)$ und $(222) - (202) = (020)$, d. h. beides durch die Diamantstruktur verbotene Ordnungen. Es liegt also der bereits gestreifte Fall vor, daß die Reflexion $J_2 J_1$ verboten ist, was natürlich eine Umweganregung ausschließt¹⁾.

2. Schnittpunkte mit den Kreisen $(22\bar{2})$ und (400) . Umwegpartner wären: $(222) - (22\bar{2}) = (004)$ und $(222) - (400) = \bar{2}22$. Beide Fälle gehören zum selben Umwegtyp, würden gleichartige Maxima erzeugen, da nur ebenso wie bei den vorhandenen Maximis die Richtung des Umwegs zwischen ihnen verschieden. Umwegmaxima fehlen hier aus Intensitätsgründen, da der Umweg über die schwache (222) -Reflexion führen würde, die schon bei der einmaligen Reflexion in den Hauptreflex sehr geringe Intensität hat.

3. Mit den Kreisen $(3\bar{1}1)$ und $(13\bar{1})$. Partner wären: $(222) - (3\bar{1}1) = (\bar{1}31)$ und $(222) - (13\bar{1}) = (1\bar{1}3)$. Hier scheint es zunächst kaum verständlich, warum die Umweganregung in diesem Falle, wo sie über eine zweimalige Reflexion der Ordnung (311) führen würde, fehlen sollte, während sie doch in einem anderen Fall über (311) und die höhere, somit schwächere Ordnung (331) zustandekommt (Zeile 3 der Tabelle 1). Die Erklärung findet sich, verblüffend einfach in folgendem: Die drei Strahlen $J_0 J_1$ und J_2 stehen in dem hier vorliegenden Fall annähernd senkrecht aufeinander. Da bekanntlich bei einer Ablenkung um 90° die Röntgenstrahlen linear polarisiert werden, kann eine weitere Reflexion des abgelenkten Strahls in Richtung senkrecht zu seiner mit dem Primärstrahl gemeinsamen Ebene nicht mehr stattfinden. Es ist hier der bekannte Versuch, der zum Nachweis der Wirkung des Polarisationsfaktors diente²⁾, selbsttätig durch einen einzigen Kristall realisiert.

Mit dieser Übersicht dürfte ausreichend begründet sein, daß weitere Maxima, über die gefundenen hinaus, nicht erwartet werden können.

¹⁾ Zwar liegt trotzdem dem Schnittpunkt mit $(20\bar{2})$ auf dem (222) -Kreis gegenüber ebenfalls ein Schnittpunkt, nämlich mit $(\bar{2}02)$. Dieser Kreis ist aber ein solcher, der zusätzlich durch den Schnittpunkt mit dem nicht vorhandenen (024) -Kreis hindurchgeht. Die Schnitte mit den sechs (in der Figur sich geradlinig projizierenden) Kreisen $\pm (20\bar{2}) \cap$ würden zu den von Kossel sogenannten „Dreierschnitten“ gehören, wenn (420) nicht verboten wäre. — ²⁾ H. Mark u. L. Scillard, ZS. f. Phys. **35**, 742, 1926.

Die höchsten der Maxima sind noch in einem weiteren Punkt besonders bemerkenswert. An ihnen ist nämlich nur die *eine* Komponente des K_α -Dupletts, α_1 beteiligt. Mit zunehmender Wellenlänge nehmen die Durchmesser aller Kreise auf der Kossel-Kugel ab, am raschesten die der kleinsten, höchst indizierten. Die flachen, fast berührenden Schnittpunkte, die für diese stärksten Umwegmaxima verantwortlich zu machen sind, rücken nach den Azimuten $n \cdot 60^\circ$ hin zusammen und verschwinden bei einer Wellenlänge von 1,540 Å, die *zwischen* den Wellenlängen des K_α -Dupletts (α_1 : 1,537 und α_2 : 1,541 Å) liegt. Damit im Zusammenhang steht sehr wahrscheinlich auch der hohe Kurvenuntergrund jeweils zwischen diesen Maximumpaaren. Die Herleitung einer Präzisionsbestimmung des Verhältnisses von Gitterkonstante und Wellenlänge auf Grund der durch diesen Tatbestand gegebenen außerordentlich hohen Dispersion mit dem Azimut für diese Maxima wird in Ziffer 9 noch besonders behandelt werden.

Als eben durch diese hohen Maxima stark gefälscht erweisen sich jetzt die schon früher mitgeteilten ersten Ergebnisse der Messungen des Verfassers¹⁾ zur Ermittlung der Stärke des (222)-Reflexes. Vor Beobachtung der Umweganregung waren nämlich bei diesen Messungen die Kristalle immer in möglichst symmetrischen Stellungen auf dem Kristallhalter justiert worden, so daß das Einfallsaizimut gerade in der Gegend von $n \cdot 60^\circ$, d. h. der höchsten Maxima, lag. Meistens in dem erhöhten Zwischengebiet zwischen ihnen. Damit ist jetzt die eingangs erwähnte starke Streuung der früheren Meßwerte geklärt und der in der ersten Veröffentlichung mitgeteilte Wert für den (222)-Strukturfaktor muß nach den neuerlichen Messungen auf ungefähr die Hälfte reduziert werden. Ausführliche Veröffentlichung hierüber erfolgt demnächst in der Zeitschrift für Kristallographie²⁾. — Jedenfalls dürfte gerade dieses Beispiel deutlich zeigen, wie die Umweganregung auch praktisch, für viele Fälle von Intensitätsmessungen ein erhebliches Gefahrenmoment in sich birgt. Mehr noch, wie wir sehen werden, bei härterer Strahlung.

4. Weiteres Versuchsmaterial an Diamant-(222). Variation der Wellenlänge.

Der bisherige Befund ließ eine Untersuchung der Erscheinung auch bei anderer Wellenlänge als wünschenswert erscheinen. Einige Aufnahmen mit $\text{Cu } K_\beta$ (1,39 Å), die hier nicht wiedergegeben werden sollen, waren die ersten Versuche hierzu. Es finden sich auch in Ihnen genau dieselben drei Maximumtypen wie bei K_α , natürlich bei entsprechend veränderten Azi-

¹⁾ M. Renninger, Phys. ZS. **36**, 834, 1935; ZS. f. techn. Phys. **16**, 440, 1935.

— ²⁾ M. Renninger, Z. Krist. Laue-Festheft 1937.

muten. Neue treten nicht auf, obwohl für K_β zu den sechs bei K_α schon vorhandenen Reflexordnungen des Diamanten [(111), (220), (311), (222), (400) und (331)] eine weitere, (422) hinzutritt. Es läßt sich aber leicht überlegen, daß diese keine erlaubten „Umweg“-Reflexionen bringen kann.

Sehr stark verändern sich aber die Verhältnisse, wenn man zu der *wesentlich* kürzeren Wellenlänge von Mo- K_α (0,71 Å) übergeht. Für diese hat sich die Zahl der überhaupt auftretenden Reflexordnungen auf 34 erhöht, also nahezu versechsfacht! Wollte man für sie eine Reflexkugel anfertigen, so wären nicht weniger als ungefähr 800 Kreise zu zeichnen,

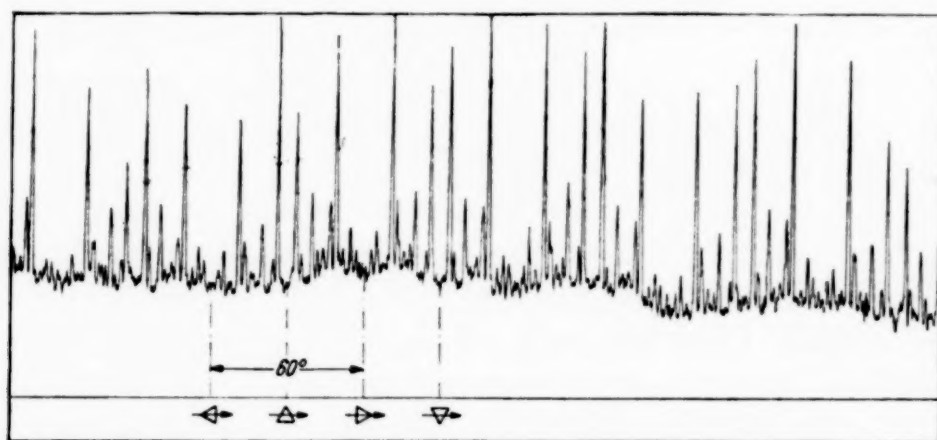


Fig. 5. Diamant (222) mit Mo K_α . Volle Azimutdrehung, 360°. Nullwert von \bar{R} in der Wiedergabe ~ 2 cm unter den tiefsten Stellen der Kurve.

das Zehnfache der in Fig. 3 vorhandenen. Bei proportionaler Erhöhung für die Häufigkeit der Umweganregung wäre durchschnittlich auf je ein Bogengrad des (222)-Azimuts ein Maximum zu erwarten.

Diesen Erwartungen entspricht der experimentelle Befund. Fig. 5 zeigt eine in gleicher Weise wie Fig. 2 aufgenommene Registrierung von (222). Der Nullwert liegt hier allerdings weiter unterhalb der Kurve als dort, d. h. die relative Empfindlichkeit ist höher. Deshalb und wegen des außerdem überlagerten wesentlich höheren Streuhintergrundes treten hier die durch Spannungsschwankungen an der Röntgenröhre bedingten Kurvenschwankungen viel stärker in Erscheinung und lassen bei den kleineren Zacken keine sichere Unterscheidung zu zwischen reellen und zufälligen. Immerhin ist schon eine sehr große Zunahme der Anzahl selbst der größeren Maxima zu erkennen. Die nächste Fig. 6 gibt eine Registrierung mit der sechsmal langsameren Kristalldrehung, die also nur einen Azimutbereich von etwas mehr als 60° umfaßt, zwei Wiederholungen übereinander zur Veranschaulichung der Reproduzierbarkeit. Hier heben sich nun die reellen Maxima deutlich aus dem schwankenden Untergrund heraus. Und man

sieht: Die Dichte der Maxima ist so groß, daß ein kontinuierlicher Untergrund der Kurve, der das normale (222)-Reflexionsvermögen bezeichnen würde, nirgends mehr zu erkennen ist! Die Kurve ist durchgehend gewellt. Auch an ihren tiefsten Stellen kann die Möglichkeit nicht verneint werden, daß sie wesentlich über dem Wert für das eigentliche Reflexionsvermögen liegen. Dies heißt wiederum, daß eine Intensitätsmessung des (222)-Reflexes mit härterer Strahlung überhaupt nicht ausführbar ist. (Es müßte denn sein, daß man durch noch wesentlich schärfere azimutale Ausblendung doch noch den stetigen Untergrund zum Vorschein bringen könnte.) Ja,

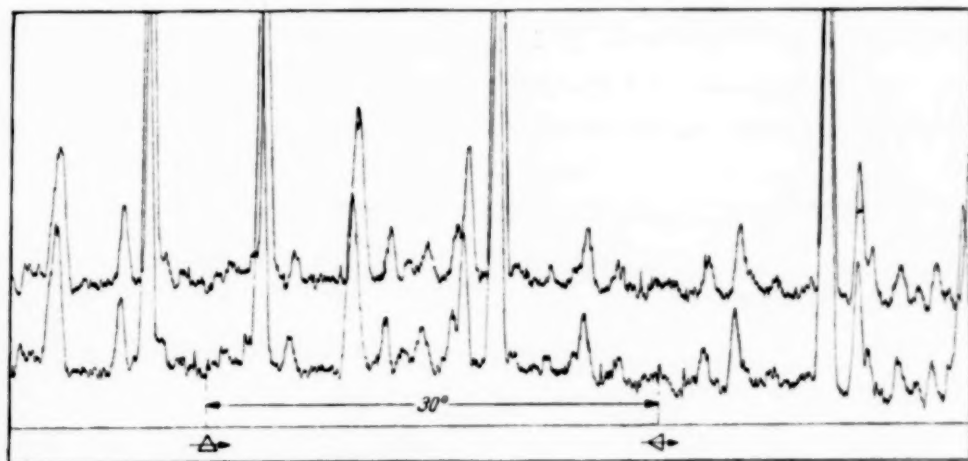


Fig. 6. Diamant (222) mit Mo K_{α} . 60° Azimutbereich. \bar{R} -Nullwert wie in Fig. 5.

man kann sogar so weit gehen, zu sagen: Mit Mo-Strahlung ist überhaupt nicht sicher entscheidbar, ob ein eigentlicher (222)-Reflex existiert oder nicht [siehe nächste Ziffer, vgl. mit (200)]. Es ist geradezu als überraschend zu bezeichnen, daß die Messungen an Cu ihn jetzt doch noch bestätigen, nachdem er früher nur mit Mo- und der noch härteren Rh-Strahlung¹⁾ und damit mindestens teilweise vorgetäuscht festgestellt worden war.

Da von einer „Indizierung“ der zahlreichen Maxima, nachdem die prinzipielle Seite aus den Versuchen mit Cu-Strahlung geklärt ist, keine wesentlichen neuen Aufschlüsse zu erwarten sind, unterblieb eine solche, zumal sie zweifellos sehr mühsam gewesen wäre.

¹⁾ W. H. Bragg, Proc. Phys. Soc. London **33**, 304, 1921; W. Ehrenberg, P. P. Ewald u. H. Mark, ZS. f. Krist. **66**, 547, 1927. Dieser Diamantreflex ist bekanntlich „verboten“ in der Weise, daß er nicht auftreten dürfte, wenn — die Richtigkeit der geläufigen Struktur vorausgesetzt — das Gitter aus Atomen mit kugelförmiger Ladungsverteilung bestehen würde. Sein unerwartetes Auftreten führte zur Annahme einer Tetraederform der Kohlenstoffatome.

5. Völlig vorgetäuschte verbotene Reflexe.

Nach dem Bisherigen erhebt sich die Frage: Können durch Umweganregung etwa auch Reflexordnungen zustandekommen, die *direkt* überhaupt nicht auftreten, nicht nur schwach sind wie (222)? Z. B. Reflexe mit gemischten Indizes bei flächenzentrierten, oder solche mit ungerader Indexsumme bei raumzentrierten Gittern? Oder die infolge „Raumgruppenauslöschung“ verbotenen Diamantreflexe (200), (420) u. a.? In unserer Fig. 4 würde dieser Fall bedeuten, daß die direkte Reflexion an der Netzebene des Hauptreflexes verboten ist und Intensität in den Strahl J_1 überhaupt nur auf dem Umweg über J_2 kommen kann.

Sofort ist zu übersehen, daß in den *ersten* beiden Fällen, den verbotenen Ordnungen von flächen- und raumzentrierten Gittern diese Möglichkeit *nicht* besteht, da einer der beiden Umweg-Reflexe, gegeben durch die

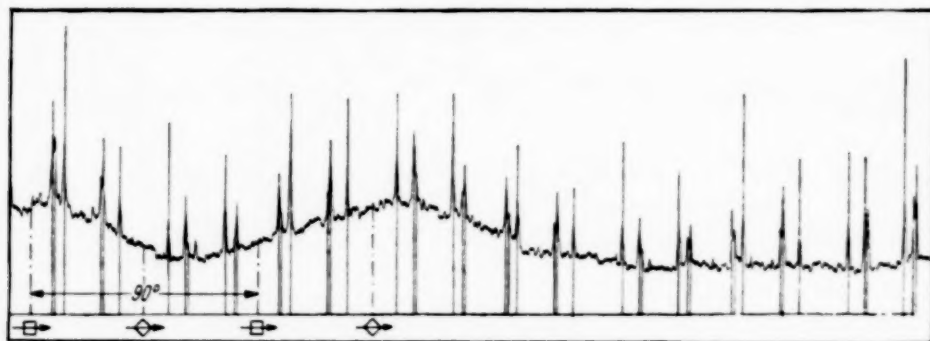


Fig. 7. Diamant (200), Cu K_{α} , 360° . \bar{R} -Nullwert \equiv Kurvenuntergrund.

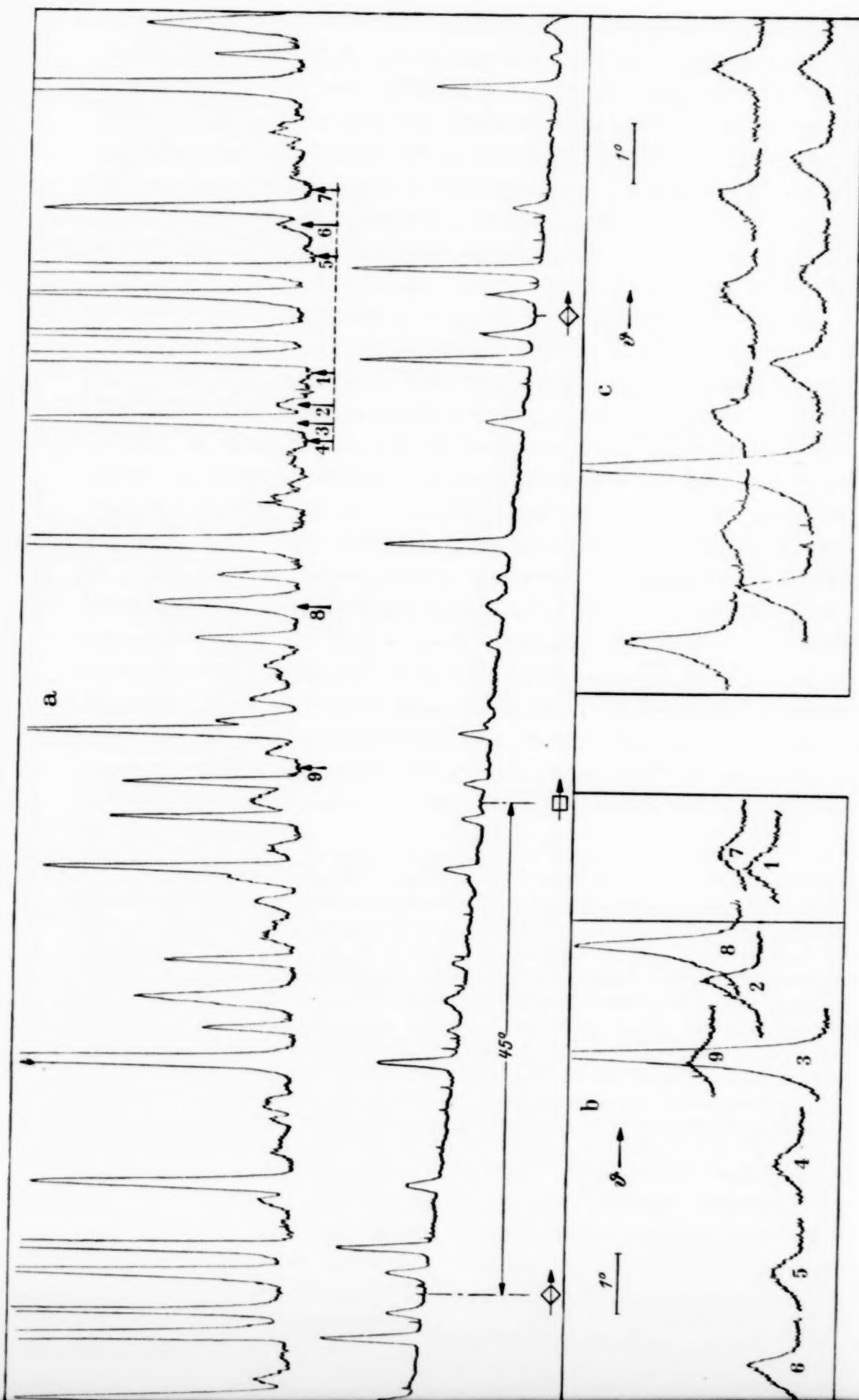
Indicedifferenz zwischen der verbotenen und irgendeiner erlaubten Ordnung, dann jeweils wieder ein ebensolcher verbotener sein müßte.

Bei den letztgenannten Diamantreflexen aber, d. h. solchen, deren Indicedifferenz mit erlaubten wiederum erlaubte geben kann, ist die Möglichkeit zu bejahen und der Versuch bestätigt sie auch. Fig. 7 gibt die Azimutabhängigkeit für (200), zunächst wieder mit Cu K_{α} . Die Justierung der (100)-Netzebene genau senkrecht zur horizontalen Drehachse erfolgte hier mit Hilfe des (400)-Reflexes. Danach wurden Kristall und Ionisationskammer auf den Braggischen Winkel von (200) ungefähr eingestellt und das Azimut nach Maximis abgesucht. Zeigte sich ein solches, so wurde mit seiner Hilfe der Braggische Winkel optimal eingestellt, worauf die Aufnahme erfolgen konnte. Die langsame Schwankung des Untergrundes in dieser Aufnahme rührt von der wechselnden Stärke der unerwünschten Streustrahlung her, bedingt durch die unregelmäßige Kristallform. Die Einstrahlung mußte nämlich an einer unregelmäßig ausgebildeten Ecke

des Kristalls erfolgen, da eine ausgebildete Würfelfläche für die Reflexion nicht zur Verfügung stand. (Die Aufnahmen von (222) dagegen, wenigstens die mit Cu-Strahlung, stammen von direkten symmetrischen Bragg-Reflexionen an ausgebildeten Oktaederflächen.) — Die Periodizität der Maxima ist hier bei (200) natürlich entsprechend der vierzähligen Symmetrie der Würfelfläche vierfach¹⁾. Der wesentlichste Unterschied gegenüber den bisherigen Bildern ist aber der, daß der kontinuierliche Untergrund in Fig. 7 exakt identisch ist mit dem Nullwert des Reflexionsvermögens, da die (200)-Ebene ja nicht reflektiert.

Interessanter werden auch hier für (200) wiederum die Verhältnisse mit Mo-Strahlung. Fig. 8 gibt ein Bild davon. Es sind dort in *a* wiedergegeben übereinander zwei Registrierungen über einen Azimutbereich von ungefähr 120° (beide zusammengesetzt aus je zwei unmittelbar aneinander anschließend gewonnenen Einzelregistrierungen über 60°) bei zwei ungefähr im Verhältnis 1 : 8 verschiedenen Röntgenemissionen. Während die untere Kurve der Gewinnung einer vergleichenden Übersicht über die Stärkeverhältnisse auch der höheren Maxima dienen soll, ist in der oberen der Ordinatenmaßstab direkt ungefähr vergleichbar demjenigen in Fig. 6 für (222), da in beiden Fällen, sowohl die Intensität des einfallenden Strahles als die ungefähre durchschnittliche Länge des Strahlenweges im Kristall dieselben waren. Die Figur bietet ein ähnliches Bild wie bei (222). Eine lückenlose Kette von Umwegmaximis! Der für die obere Kurve wieder ein Stück weit gestrichelt eingetragene Nullwert des Reflexionsvermögens ist gewonnen dadurch, daß bei verschiedenen ausgesuchten Azimuten (den mit Nummern bezeichneten) der Intensitätsverlauf mit dem Glanzwinkel ϑ registriert

¹⁾ Eine Besonderheit gegenüber der Oktaederfläche ist darin gegeben, daß bei (200) die Periodizität der Aufnahme *völlig* übereinstimmt mit der Symmetrie der Fläche, d. h. der Kreisschnittpunkte auf der Kossel-Kugel [für diesen Fall muß natürlich der eigentlich nicht vorhandene (200)-Kreis mit eingezeichnet werden]. Dies bedeutet aber, daß die Umweganregung hier an eine von zwei Zusatzbedingungen geknüpft ist: *Entweder a): Beide Umwegreflexionen sind von derselben Ordnung. Oder b) Es treten jeweils zwei parallelgeschaltete Umwege auf.* Denn die Symmetrie des (200)-Kreises auf der Kugel verlangt, daß sich auf ihm immer zwei gleichartige Schnittpunkte, Schnittpunkte mit Kreisen *derselben* Ordnung, genau gegenüberliegen. Ist nun a) nicht erfüllt, erfolgt die Umweganregung über zwei *verschiedene* Ordnungen, so müssen sich gleichzeitig auch zwei Schnittpunkte mit Kreisen *verschiedener* Ordnung gegenüberliegen. Schnitte, die *sowohl* gleichartig *als* Schnitte mit Kreisen verschiedener Ordnung sind, müssen notwendigerweise „Dreierschnitte“ sein und in solchen muß eine Verzweigung der Umweganregung eintreten. Beispiel: Schnitt mit (311) und $(\bar{1}11)$, gegenüber liegt Schnitt mit den beiden Umwegpartnern $(200) - (311) = (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ und $(200) - (\bar{1}11) = (3\bar{1}\bar{1})$.



wurde, d. h. ganz normale Reflexionskurven aufgenommen wurden. Fig. 8b zeigt diese Kurven. Ihre Breite ist hauptsächlich gegeben durch die Reflexionswinkelbreite des Monochromatorkristalls, während die Höhen der Maxima jeweils die monochromatische Reflexionsintensität bei den betreffenden Azimuten angeben. Und man sieht, selbst bei den ausgesuchten Azimutstellen, wo die Kurve die tiefsten Werte annimmt, wie 1, 5, 7, ist noch eine beträchtliche (200)-Intensität vorhanden. Eine weitere Anzahl von solchen Reflexionskurven, wiedergegeben in Fig. 8c ist bei ganz willkürlich, zufallsmäßig eingestellten Azimuten gewonnen.

Damit ist festgestellt, daß die Ordnung (200) mit Mo-Strahlung, vorgetäuscht durch Umweganregung, unter *jedem beliebigen Azimut* auftritt in einer Stärke, die *nirgends kleiner* ist als schätzungsweise ein Sechstel der mittleren Intensität von (222), *durchschnittlich* aber nahezu halb so groß wie diese, während die höchsten Maxima die Minimalwerte um das 70fache überragen¹⁾. Es muß hiernach als ganz besonders verwunderlich bezeichnet werden, daß trotzdem von diesem Reflex bisher noch keine Beobachtung vorliegt. Nach der Feststellung der Existenz von (222) dürfte sicherlich nach ihm gesucht worden sein, und doch ist es kaum denkbar, wie eine solche Suche bei einigermaßen ausreichender Meßempfindlichkeit ohne Erfolg geblieben sein sollte. (Eine denkbare Erklärung folgt in Ziff. 8.)

Im weiteren Verlauf wurden noch die Verhältnisse an dem nicht wie (200) durch Raumgruppenauslöschung, sondern ähnlich wie (222) nur durch die spezielle Diamantstruktur verbotenen Reflex (622) untersucht, der bei Tetraederform der Kohlenstoffatome ebenfalls erwartet werden kann und nach dem auch schon verschiedentlich gesucht wurde. Von der Registrierung der Azimutabhängigkeit sei nur erwähnt, daß sie — abgesehen von natürlich

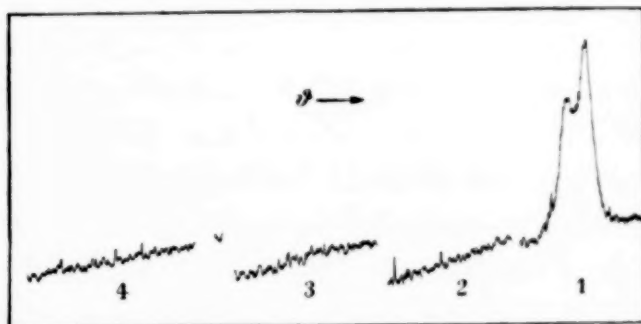


Fig. 9. Reflexionskurven an ausgesuchten Stellen einer Azimutregistrierung von Diamant (622), Mo K_{α} .

¹⁾ Bei diesen Angaben muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Minimal- und Maximalwerte nicht ganz unabhängig sind von den Versuchsbedingungen. Es liegt ihnen die schon in Ziff. 2 angegebene azimutale Ausblendungsschärfe von ungefähr 1 Bogengrad zugrunde. Mit abnehmender Ausblendungsschärfe werden natürlich die *Kontraste* der Azimutkurve mehr und mehr verwischt. Der *Durchschnittswert* andererseits wird davon nicht beeinflußt.

nur zweizähliger Periodizität qualitativ dasselbe Bild zeigt wie bei (222) und (200): Eine große Zahl von Umwegmaximis, hier allerdings von wesentlich geringerer Höhe (Begründung siehe Ziff. 6 und 7). Auch hier wurden dann an einigen ausgesuchten Azimutstellen Reflexionskurven gewonnen, die in Fig. 9 zum Vergleich mit Fig. 8b und c wiedergegeben sind. Teil 1 stammt von einer Stelle mit ausgesprochenem Umwegmaximum, während 2, 3 und 4 von Azimuten stammen, bei denen die Azimutkurve Tiefstwerte hat. Man sieht, wenigstens in 2 und 4 ist nicht die geringste Andeutung von Reflexionsmaximis zu sehen. Dies beweist: Wenn ein eigentlicher (622)-Reflex existiert, so ist er schwächer, als daß er mit der hier vorliegenden Meßempfindlichkeit festgestellt werden könnte, d. h. schätzungsweise *mindestens zwei Größenordnungen schwächer als (222)*.

6. Auswirkung bei regulären, vom Strukturfaktor nicht benachteiligten Reflexen.

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß sich die Umweganregung auf eine Reflexordnung um so einschneidender auswirken muß, je schwächer die Reflexion an der betreffenden Netzebene selbst ist und je stärker die Umwegreflexionen. Zunächst möchte man somit auch annehmen, daß sie sich stark bemerkbar macht nicht nur bei solchen Reflexen, die wie die bisher untersuchten vom Strukturfaktor unterdrückt inmitten von viel stärkeren Nachbarordnungen stehen, sondern auch bei den Reflexen höherer Ordnung, die schwach sind auf Grund des normalen Intensitätsabfalls mit steigender Ordnung (Lorentz-, Atomform-, Temperaturfaktor). Denn auch mit solchen gleichzeitig können ja niedrig indizierte, d. h. starke Reflexe als Nebenreflexe angeregt werden (auch die kleinsten Kreise auf der Kossel-Kugel werden von größten geschnitten). — Aber es ist außerdem noch zu bedenken, daß in solchen Fällen dann die Umwegpartner *nicht ebenfalls* niedrigst indiziert sein können, da die *Indexsumme* der beiden Umwegreflexionen ja gleich der Ordnung des Hauptreflexes sein muß. Es kann deshalb die Richtung des reflektierten Strahls für eine sehr hohe Ordnung keinesfalls durch einen Umweg über eine zweimalige Reflexion sehr niedriger Ordnung erreicht werden. Der größte mögliche Unterschied zwischen den Ordnungen von Hauptreflexion und Umwegreflexionen ist gegeben durch die Bedingung, daß in dem Dreieck $J_0 J_1 J_2$ der Fig. 4 die Summe der beiden Seiten $J_0 J_2$ und $J_2 J_1$ nicht kleiner sein kann als $J_0 J_1$. D. h. es muß sein:

$$\sqrt{h_{02}^2 + k_{02}^2 + l_{02}^2} + \sqrt{h_{12}^2 + k_{12}^2 + l_{12}^2} > \sqrt{h_{01}^2 + k_{01}^2 + l_{01}^2}.$$

Unter solchen Umständen kann natürlich die Intensität der beiden Umwegreflexionen keinesfalls so groß sein, daß sie trotz ihrer Hintereinander-

schaltung die direkte Reflexion an der Hauptnetzebene in dem Maß überhöhen könnten, wie dies bei den von stärkeren Nachbarn umgebenen Reflexen der Fall ist. Außerdem wird in vielen dieser Fälle auch die „Aufhellungserscheinung“ in stärkerem Maß zur Auswirkung kommen und mit der Umweganregung in Wettbewerb treten (bezüglich quantitativer Intensitätsaussagen siehe nächste Ziffer).

Das Versuchsergebnis entspricht diesen Überlegungen. Als Beispiel ist in Fig. 10 die Registrierung eines 60° -Azimutbereichs von Diamant (333)

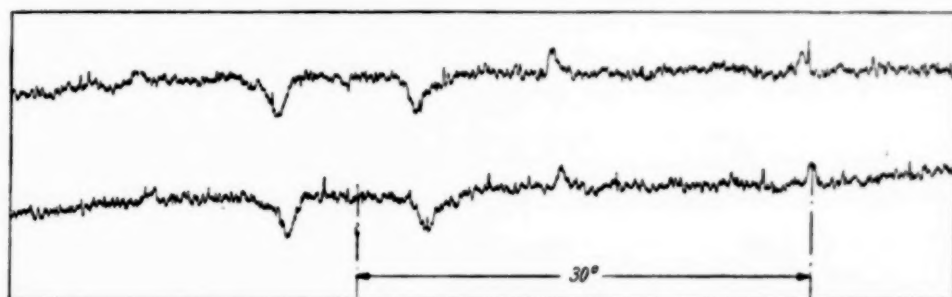


Fig. 10. Diamant (333), Mo K_α , 60° . \bar{R} -Nullwert $\sim 2,5$ cm unterhalb der Kurve.

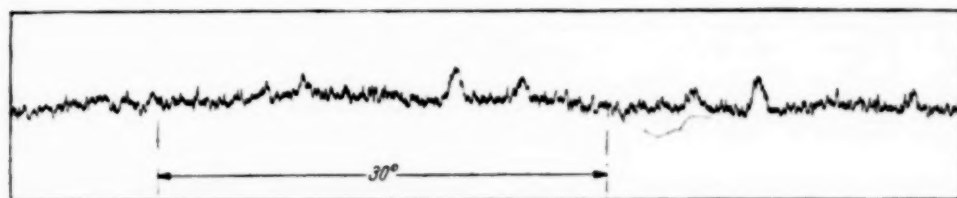


Fig. 11. Steinsalz (444), Mo K_α , 60° . \bar{R} -Nullwert $\sim 3,5$ cm unterhalb der Kurve.

mit Mo-Strahlung wiedergegeben. Sie zeigt zwei ausgeprägte Aufhellungsminima und zwei etwas schwächere Umwegmaxima. Die Intensitätsveränderungen durch die Aufhellung und die Umweganregung liegen also zwischen 10 und 20% (siehe jedoch Anm. 1, S. 157). Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei anderen noch untersuchten regulären Reflexen.

Um die Messungen nicht ausschließlich auf Diamant zu beschränken, wurden auch einige Aufnahmen an Steinsalz hergestellt. Es sind hier nun nicht, wie man nach dem eben Gesagten zunächst vermuten möchte, die vom Strukturfaktor benachteiligten *ungeraden* Na—Cl-Reflexe stärker mit Umweganregung behaftet, sondern die *geraden* Na + Cl-Reflexe. Dies hängt wieder damit zusammen, daß eine Umweganregung bei den Na—Cl-Reflexen nicht über zwei starke Na + Cl-Reflexe führen kann, sondern daß eine der Umwegreflexionen jeweils wiederum eine Na—Cl-Reflexion sein muß. Fig. 11 gibt eine Registrierung für (444) an der angeschliffenen

Oktaederfläche eines schmelzflußgezogenen Steinsalzkristalls, die ein durchaus gleichartiges Aussehen zeigt wie die Aufnahmen an den regulären Diamantreflexen.

Wenn sich also die Intensitätsfälschungen bei den regulären Reflexen auch in mäßigen Grenzen halten, so sind sie doch stark und häufig genug, um bei genaueren Intensitätsmessungen ein jeweiliges vorheriges Absuchen des Azimuts nach ungestörten Stellen ratsam erscheinen zu lassen. Gerade die Häufigkeit der Mitanregung von Nebenreflexen scheint im allgemeinen sehr unterschätzt zu werden¹⁾ und damit auch schon bisher die Störung allein durch „Aufhellung“.

7. Theoretische Intensitätsansätze für einfache Ersatzmodelle.

Abgesehen von einigen qualitativen Schlußfolgerungen haben wir bisher die Frage umgangen: Findet sich, und wo findet sich ein Kriterium dafür, unter welchen Umständen das Auftreten von Nebenreflexen „Aufhellung“ mit sich bringt, unter welchen Umständen „Umweganregung“? Und wie groß ist quantitativ die Schwächung bzw. die Verstärkung des Hauptreflexes im einzelnen Fall? Eine Beantwortung dieser Fragen stößt auf vielerlei Schwierigkeiten. Für eine *exakte* Beantwortung besteht wohl nur eine Möglichkeit: Eine allgemeine Erweiterung der Ewaldschen dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen für Gitter mit Basis auf die Fälle von mehr als zwei Strahlen. Sie würde die Gesamtheit der verschiedenen Strahlrichtungen als dynamisch abgeschlossene Einheit behandeln, durch welche auch die Intensitäten festgelegt sind. Nur fehlt eine solche Theorie bis jetzt. Ansätze dazu finden sich in der Arbeit von Mayer über Aufhellung²⁾, jedoch nicht in genügender Allgemeinheit.

Aber selbst wenn sie vorhanden wäre, würde es wohl nicht ganz leicht sein, von ihr experimentell verwertbare Aussagen zu gewinnen. Denn sie würde sehr wahrscheinlich äußerst anspruchsvoll sein in ihren Voraussetzungen an die experimentellen Gegebenheiten. U. a. wäre sie nur anwendbar auf den Idealkristall, außerdem wäre die Form des untersuchten Kristalls von entscheidendem Einfluß usw. So ist zu erwarten, daß für

¹⁾ Ziemlich allgemein scheint die Tatsache der Beachtung zu entgehen, daß bei härterer Strahlung so gut wie *jede Einfallsrichtung* in einen Kristall mit größter Wahrscheinlichkeit eine (oder mehrere) Netzebenen vorfindet, zu der sie unter dem richtigen Winkel für eine Reflexion steht, d. h. daß jede Einfallsrichtung mit größter Wahrscheinlichkeit einen oder mehrere *Interferenzstrahlen anregt*, wenn das einfallende Bündel auch nur die Winkelöffnung eines Bogengrades hat.

— ²⁾ G. Mayer, ZS. f. Krist. **66**, 585, 1928.

Vorhersagen in praktisch leicht realisierbaren Fällen primitivere Gedankengänge voraussichtlich dieselben Dienste leisten können wie eine exakte Theorie, deren Voraussetzungen schlecht erfüllt sind. Möglichkeiten für solche Gedankengänge sollen im folgenden zu geben versucht werden. Sie rechnen mit Wechselwirkungen der *Intensitäten* und nicht, wie es die dynamische Theorie tut, der *Amplituden*. Infolgedessen fällt alle Rücksichtnahme auf irgendwelche *Phasenbeziehungen* weg. Bedenkenlos ist eine solche Behandlungsweise für alle Fälle, in denen Phasenbeziehungen keine Rolle spielen, d. h. für Kristalle, die frei sind von „primärer Extinktion“, von kohärenter Wechselwirkung, also für Mosaikkristalle, deren kohärente Bereiche so klein sind, daß Wechselwirkung innerhalb der Einzelblöcke vernachlässigbar ist. Bei der Mehrzahl der Kristalle ist dies weitgehend erfüllt, jedenfalls eher als die viel strengere Forderung der *dynamischen* Theorie an den *idealen* Kristallbau.

1. *Einfachster Ansatz.* Kommt zu zwei vorhandenen Strahlen (Primärstrahl J_0 und Hauptreflex J_1) unter bestimmtem Einfallssazimut ein dritter Strahl, J_2 , hinzu (Fig. 4), so läßt sich für das dabei eintretende verwickelte Spiel von Wechselwirkungen (jeder Strahl wird in jeden der beiden anderen reflektiert, so daß hierdurch wiederum jeder mittelbar den anderen beeinflusst) eine Einteilung vornehmen in „Ordnungen“ verschiedener Einzelwirkungen, je nach dem Ausmaß der Unmittelbarkeit, mit der diese Einzelwirkungen in Erscheinung treten.

Wir bezeichnen als „Wirkungen nullter Ordnung“ solche, zu denen jeweils nur eine *einzig*e Reflexion beiträgt, d. h. die direkten Reflexionen. Für den Hauptreflex interessiert nur eine einzige „Wirkung nullter Ordnung“, die direkte Reflexion J_0J_1 .

„Wirkungen erster Ordnung“ sind dann solche, die das Ergebnis jeweils *zweier* Reflexionen sind. Folgende drei derselben betreffen den Hauptreflex J_1 :

1. Schwächung des Primärstrahls durch die Reflexion J_0J_2 und damit auch Schwächung der Reflexion J_0J_1 .

2. Direkte Schwächung des schon (aus der Reflexion J_0J_1) entstandenen Hauptreflexes durch die Reflexion J_2J_1 .

3. Verstärkung des Hauptreflexes durch die Reflexionen J_0J_2 , J_2J_1 .

1. und 2. bedeuten zusammen „Aufhellung“, 3. „Umweganregung“.

Ähnlich würden sich anschließen Wirkungen höherer Ordnungen, die sich erst über drei und mehr Reflexionen auswirken.

Für unseren ersten Ansatz beschränken wir uns auf eine Berücksichtigung der Wirkungen erster Ordnung, welche schon die uns interessierenden Erscheinungen enthalten und suchen für diese ein einfachst denkbare mathematisches Bild. Hierzu beschreiben wir summarisch das Reflexionsvermögen der drei reflektierenden Netzebenen durch drei Koeffizienten k_{01} , k_{02} und $k_{12} = k_{21}$. Dann ist unter normalen Azimuten, d. h. ohne Nebenreflex, die Intensität von Strahl J_1 :

$$J_1^n = k_{01} J_0. \quad (1)$$

Tritt Strahl J_3 als Nebenreflex hinzu, so ändert sich J_1 folgendermaßen:

$$J_1^s = J_1^n - k_{01} \cdot k_{02} J_0 - k_{12} \cdot J_1^n + k_{02} k_{12} J_0.$$

Das zweite und dritte Glied der rechten Seite erfassen die beiden „Aufhellungskomponenten“ (Punkt 1 und 2 in obiger Aufstellung), das letzte Glied die „Umweganregung“ (Punkt 3). Man sieht, die drei Glieder erster Ordnung sind dadurch gekennzeichnet, daß zwei Koeffizienten k bei J_0 stehen, während das erste Glied nullter Ordnung nur einen einzigen enthält. Umformung ergibt:

$$J_1^s = J_1^n (1 - (k_{02} + k_{12})) + k_{02} k_{21} J_0 \quad (2)$$

und

$$\frac{J_1^s}{J_1^n} = 1 - (k_{02} + k_{12}) + \frac{k_{02} k_{21}}{k_{01}}. \quad (3)$$

Trotz ihrer Primitivität geben diese Ausdrücke doch einen recht weitgehenden qualitativen Überblick. Zunächst lassen sie erkennen: Sowohl die Aufhellungs- als die Umweganregungsterme bleiben ungeändert bei einer Vertauschung von k_{02} und k_{12} , die gleichbedeutend ist einer Vertauschung von J_0 und J_1 . Zwischen beiden Strahlen besteht völlige Reziprozität. Dies deckt sich mit dem schon S. 149 besprochenen experimentellen Befund für die Umweganregung. — Dann sind zwei Spezialfälle vor allem aufschlußreich:

a) k_{02} oder $k_{12} = 0$, d. h. eine der Nebenreflexionen verboten. Das letzte Glied und eines der mittleren Glieder in Gleichung (2) und (3) fallen weg. Es tritt nur *Aufhellung*, keine *Umweganregung* auf. Von der Aufhellung auch nur einer der beiden Anteile, entweder der mittelbar, durch Schwächung des Primärstrahles oder der durch direkte Schwächung des Hauptreflexes verursachte allein.

b) $k_{01} = 0$. Direkte Hauptreflexion verboten [Beispiel: Der untersuchte Fall (200) beim Diamant]. Hier gibt es nur *Umweganregung*, keine

Aufhellung. Da der Hauptreflex nicht existiert, kann er auch nicht „aufgehellt“ werden.

Diese beiden Extremfälle veranschaulichen die gegenseitigen Beziehungen und vor allem die gewisse Unabhängigkeit beider Erscheinungen voneinander. Die *Aufhellung* entzieht dem Hauptreflex einen gewissen Bruchteil ($k_{02} + k_{12}$) seiner Intensität, während die *Umweganregung* ihm einen von der Stärke der direkten Reflexion *unabhängigen* Energiebetrag *additiv* zuführt. Es ist hiernach gut verständlich, daß die Umweganregung gegenüber der Aufhellung um so mehr in den Vordergrund treten muß, je kleiner das direkte Reflexionsvermögen für den Hauptreflex gegenüber demjenigen der beiden Nebenreflexe ist, trotzdem bei einer Änderung des letzteren, d. h. von k_{02} und k_{12} , sich beide Erscheinungen im gleichen Sinne ändern. Folgendes Kriterium können wir der Gleichung (3) entnehmen:

Das Auftauchen eines Nebenreflexes verursacht $\frac{\text{Aufhellung}}{\text{Umweganregung}}$, je nachdem:

$$k_{02} + k_{12} \geq \frac{k_{02} k_{12}}{k_{01}} \quad \text{oder} \quad k_{01} \left(\frac{1}{k_{02}} + \frac{1}{k_{12}} \right) \geq 1. \quad (4)$$

Inwieweit ist es nun möglich, auf Grund unseres Ansatzes, wenn auch nur ganz ungefähre, *quantitative* Aussagen zu bekommen? Auf welche Weise lassen sich den Koeffizienten k definierte physikalische Größen, etwa Werte des integralen Reflexionsvermögens \bar{R} , zuordnen? Die Hauptschwierigkeit besteht darin, daß die k reine Verhältniszahlen sind, während \bar{R} die „Dimension“ Verhältnis \times Winkel hat.

Was wir brauchen, sind Maßzahlen für den Bruchteil von Intensität (richtiger: Leistung), der von einem innerhalb des Reflexionswinkelbereichs Δ auf den Kristall einfallenden Strahl reflektiert wird, während \bar{R} das *Integral* dieses Bruchteils über Δ bedeutet. Setzt man voraus, daß in einem Kristall die Δ für verschiedene Reflexordnungen ungefähr die gleichen sind (was bei nicht zu idealen Kristallen weitgehend zutreffen dürfte), so kann man wenigstens Proportionalität zwischen den \bar{R} - und k -Werten annehmen. Doch ist damit noch wenig gedient, denn gerade auch die *Absolutwerte* der k sind wesentlich. Solche sind dann zu bekommen, wenn das Δ für den Kristall bekannt ist, dann läßt sich der Quotient \bar{R}/Δ als *mittlerer* Reflexionskoeffizient innerhalb dieses Winkelbereichs ansetzen.

Zwei Erkenntnisse folgen hieraus:

Das Ausmaß der Wechselwirkungserscheinungen *Aufhellung* und *Umweganregung* ist sehr stark abhängig:

1. Von der *Größe des Kristalls*, denn ihr proportional wachsen die Werte des integralen Reflexionsvermögens. Diese Abhängigkeit hört auf, wenn der Kristall so groß ist, daß die *Absorption* die Größe des reflektierenden Bereichs bestimmt.

2. Vom *Reflexionswinkelbereich* des Kristalls und damit in einer besonderen, von den einfachen Reflexionsvorgängen her nicht bekannten Weise von der Güte des Kristallwachstums.

Beide Punkte wird auch der folgende genauere Ansatz in definierterer Weise bestätigen; in Ziff. 8 soll näher hierauf eingegangen werden.

Der schwerstwiegende Einwand gegen die quantitative Anwendung dürfte darin bestehen, daß die drei Reflexionskoeffizienten k in ganz verschiedener Weise eingehen. k_{01} und k_{02} greifen an der *Eintrittsintensität* eines in den Kristall einfallenden Strahls an, k_{12} dagegen an der *Austrittsintensität* eines erst im Kristall entstehenden. Daß so verschiedenartiger Einsatz gleichartiger Faktoren nicht korrekt sein kann, ist klar. Allerdings besteht eine gewisse Konsequenz darin, daß alle k an der wahrscheinlich größten Intensität, die die Strahlen innerhalb des Kristalls haben, angreifend gedacht sind.

II. Verfeinerter Ansatz. Ein auf die Wechselwirkungserscheinungen im einzelnen tiefer und exakter eingehender Ansatz soll im folgenden noch entwickelt werden. Wenn er auch quantitativ nicht sehr viel weiterführt, so wird er doch immerhin weitere aufschlußreiche Vorstellungen über die Dynamik zwischen den drei Strahlen vermitteln. An Stelle der Koeffizienten k , die die kontinuierlich erfolgende gegenseitige Abspaltung der Strahlen in scharfe Reflexionsakte zusammenfassen (entsprechend dem Bild optischer Spiegelungen), führen wir jetzt eine andere Art von Koeffizienten, z , ein, die, angepaßt dem kontinuierlichen Charakter des Vorgangs, ähnlich wie Absorptionskoeffizienten, definiert sind als: *Pro Weglängeneinheit abgespaltene Bruchteile der Strahlintensitäten* (Dimension $[\text{cm}^{-1}]$).

Dagegen müssen wir in anderer Hinsicht die Voraussetzungen idealisieren: Wir fordern, daß jedes Röntgenquant beim Austritt aus dem Kristall denselben Weg x in ihm zurückgelegt hat. Dieser Voraussetzung entspräche das in Fig. 12 dargestellte idealisierte Bild des Reflexionsvorgangs: Durchstrahlung einer Kristallplatte (Laue-Fall) und geringe Richtungsabweichung der Interferenzstrahlen vom Primärstrahl. Der Zweck dieser Forderung ist der, für alle Strahlen eine gemeinsame Variable der Weglänge im Kristall zu bekommen. x braucht nicht als Dicke einer begrenzten Platte interpretiert zu werden, sondern kann einfach als die Tiefe in einem

unendlichen Halbkristall gedacht werden. Die Fortsetzung des Primärstrahls J_0 nach dem Eintritt in den Kristall heißt im folgenden J .

Die Art dieser Voraussetzungen wird nun die Möglichkeit geben, die Wechselwirkungen exakt, d. h. ohne Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung zu erfassen. Die Methode führt direkt zu einer Art von primitivem Gegenstück zur dynamischen Interferenztheorie, einer „dynamischen Theorie der Intensitäten“, der inkohärenten Wechselwirkungen, der infolge des Fehlens jeglicher Phasenbeziehungen die Hauptschwierigkeiten der eigentlichen dynamischen Theorie, der Theorie der *kohärenten* Wechselwirkungen, erspart bleiben, die aber dafür viele der von jener mitgelieferten Tatsachen, vor allem die selektiven Interferenzrichtungen, voraussetzen muß¹⁾.

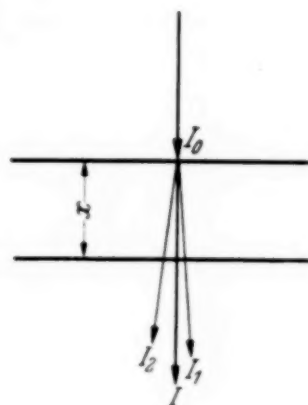


Fig. 12.

Idealisierte Voraussetzung für theoretischen Ansatz II.

Zur Veranschaulichung der Methode soll zunächst der Fall zweier Strahlen, d. h. einfache Reflexion ohne Nebenreflex, durchgerechnet werden, dessen Ergebnis dann das Verständnis der Vorgänge beim Hinzutreten eines dritten Strahls erleichtern wird.

a) *Zwei Strahlen, Primärstrahl und Hauptreflex.* Es ist nur ein Koeffizient, $\kappa_{01} = \kappa_{10} = \kappa$, vorhanden. Unser Ansatz lautet nach der obigen Definition von κ :

$$\frac{dJ}{dx} = \kappa (J_1 - J), \quad (1a)$$

$$\frac{dJ_1}{dx} = \kappa (J - J_1). \quad (1b)$$

Aus dem Lösungsansatz:

$$J = ae^{\varrho x}, \quad J_1 = be^{\varrho x} \quad (2)$$

folgt:

$$\kappa a - (\kappa + \varrho) b = 0, \quad (3a)$$

$$-(\kappa + \varrho) a + \kappa b = 0. \quad (3b)$$

Lösbarkeitsbedingung und Bestimmungsgleichung für ϱ ist:

$$\begin{vmatrix} \kappa & -(\kappa + \varrho) \\ -(\kappa + \varrho) & \kappa \end{vmatrix} = 0, \quad (4)$$

$$\kappa^2 - (\kappa + \varrho)^2 = 0.$$

Daraus: $\varrho_1 = 0$, $\varrho_2 = -2\kappa$, sowie $a_1 = b_1$, $a_2 = -b_2$.

¹⁾ Für wesentlichen Anteil an der Idee dieser Behandlungsmethode und ihrer rechnerischen Durchführung bin ich Herrn Dr. H. Hönl zu großem Dank verpflichtet.

Das allgemeine Integral lautet nunmehr:

$$J = A + B e^{-2\kappa x},$$

$$J_1 = A - B e^{-2\kappa x}.$$

Die Bestimmung von A und B aus der Grenzbedingung $x = 0$, $J = J_0$, $J_1 = 0$ führt auf die Endlösung:

$$J = \frac{J_0}{2} (1 + e^{-2\kappa x}),$$

$$J_1 = \frac{J_0}{2} (1 - e^{-2\kappa x}).$$

Der Lösung entspricht das sehr einfache in Fig. 13 dargestellte Bild der Verhältnisse. Der Primärstrahl J_0 bzw. J gibt solange Energie an J_1 ab,

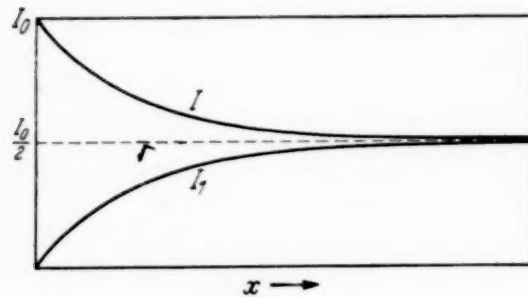


Fig. 13. Intensitätsverlauf nach Ansatz II für 2 Strahlen.

bis beide gleich stark sind und sich gegenseitig gleich viel zustrahlen. Dann ist der Zustand dynamisch abgeschlossen. Die Lösung ist ein Gegenstück zu der in der dynamischen Theorie für den Laue-Fall sich ergebenden¹⁾. Nur ergeben sich hier selbstverständlich wegen des Fehlens von Phasenbeziehungen keine „Pendellösungen“.

b) *Drei Strahlen.* In ganz derselben Weise, wenn auch etwas weitläufiger, ergibt sich die Lösung, wenn der dritte Strahl hinzukommt. Hier sind drei Koeffizienten anzusetzen, je einer für jede der reflektierenden Netzebenen:

$$\kappa_{01} = \kappa_{10}, \quad \kappa_{02} = \kappa_{20}, \quad \kappa_{12} = \kappa_{21}.$$

Der Ansatz, jetzt ein System von *drei* Differentialgleichungen, lautet analog:

$$\frac{dJ}{dx} = \kappa_{01} (J_1 - J) + \kappa_{02} (J_2 - J)$$

$$= -(\kappa_{01} + \kappa_{02}) J + \kappa_{01} J_1 + \kappa_{02} J_2, \quad (1a)$$

$$\frac{dJ_1}{dx} = \kappa_{01} (J - J_1) + \kappa_{12} (J_2 - J_1)$$

$$= \kappa_{01} J - (\kappa_{01} + \kappa_{12}) J_1 + \kappa_{12} J_2, \quad (1b)$$

$$\frac{dJ_2}{dx} = \kappa_{02} (J - J_2) + \kappa_{12} (J_1 - J_2)$$

$$= \kappa_{02} J + \kappa_{12} J_1 - (\kappa_{02} + \kappa_{12}) J_2. \quad (1c)$$

¹⁾ Siehe P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519, 1918.

Enthalten ist hierin schon die Bedingung, daß überall:

$$J + J_1 + J_2 = \text{const.} \quad (1')$$

Der Lösungsansatz:

$$J = ae^{\varrho x}, \quad J_1 = be^{\varrho x}, \quad J_2 = ce^{\varrho x} \quad (2)$$

führt analog auf die Lösbarkeitsbedingung:

$$\begin{vmatrix} -(\kappa_{01} + \kappa_{02} + \varrho) & \kappa_{01} & \kappa_{02} \\ \kappa_{01} & -(\kappa_{01} + \kappa_{12} + \varrho) & \kappa_{12} \\ \kappa_{02} & \kappa_{12} & \kappa_{02} + \kappa_{12} + \varrho \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

und auf folgende Lösungen für ϱ :

$$\varrho_1 = 0,$$

$$\varrho_{2,3} = -s \pm \sqrt{s^2 - 3p},$$

wobei:

$$s = \kappa_{01} + \kappa_{02} + \kappa_{12},$$

$$p = \kappa_{01}\kappa_{02} + \kappa_{01}\kappa_{12} + \kappa_{02}\kappa_{12}.$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß ϱ_2 und ϱ_3 immer *reell* und immer *negativ* werden, d. h. die Lösung besteht ausschließlich aus abklingenden Exponentialfunktionen und konstanten Gliedern.

Für die Konstanten a , b und c ergibt sich aus Gleichung (5) (durch Addition):

Mit ϱ_1 :

$$a_1 = b_1 = c_1,$$

mit $\varrho_{2,3}$:

$$a_2 + b_2 + c_2 = 0,$$

$$a_3 + b_3 + c_3 = 0.$$

Setzen wir wieder $a_1 = a_2 = a_3 = 1$, so wird:

$$b_1 = c_1 = 1,$$

und ferner aus Gleichung (5):

$$b_{2,3} = \frac{\kappa_{02} - \kappa_{12} \pm \sqrt{s^2 - 3p}}{\kappa_{01} - \kappa_{02}},$$

$$c_{2,3} = \frac{\kappa_{01} - \kappa_{12} \pm \sqrt{s^2 - 3p}}{\kappa_{02} - \kappa_{01}}.$$

Unter Zufügung von Integrationskonstanten lautet jetzt die Lösung:

$$J = A + Be^{\varrho_2 x} + Ce^{\varrho_3 x},$$

$$J_1 = A + Bb_2e^{\varrho_2 x} + Cb_3e^{\varrho_3 x},$$

$$J_2 = A + Bc_2e^{\varrho_2 x} + Cc_3e^{\varrho_3 x}.$$

Aus der Grenzbedingung für $x = 0$: $J = J_0$, $J_1 = J_2 = 0$ folgt:

$$A = \frac{J_0}{3}, \quad B = \frac{J_0}{3} \frac{1 + 2b_3}{b_3 - b_2}, \quad C = \frac{J_0}{3} \frac{1 + 2b_2}{b_2 - b_3}$$

und damit die Endlösung für den Intensitätsverlauf der drei Strahlen mit x :

$$\begin{aligned} J &= \frac{J_0}{3} \left(1 + \frac{1 + 2b_3}{b_3 - b_2} e^{q_2 x} + \frac{1 + 2b_2}{b_2 - b_3} e^{q_3 x} \right), \\ J_1 &= \frac{J_0}{3} \left(1 + \frac{b_2(1 + 2b_3)}{b_3 - b_2} e^{q_2 x} + \frac{b_3(1 + 2b_2)}{b_2 - b_3} e^{q_3 x} \right), \\ J_2 &= \frac{J_0}{3} \left(1 + \frac{c_2(1 + 2b_3)}{b_3 - b_2} e^{q_2 x} + \frac{c_3(1 + 2b_2)}{b_2 - b_3} e^{q_3 x} \right). \end{aligned}$$

Die Lösung enthält als Koeffizienten nur Funktionen der z . Für alle drei Strahlen ist sie die Superposition eines konstanten Gliedes und zweier e -Funktionen mit zwei verschiedenen, für alle Strahlen gleichen Abklingungskonstanten, dagegen stark verschiedenen Amplituden. Wie im Fall zweier Strahlen zeigt sich, daß für große x alle drei Intensitäten sich gegenseitig angleichen auf den schon aus dem Energiesatz folgenden Wert $J_0/3$.

Für eine allgemeine Diskussion übersichtlicher als die Endformel ist aber eigentlich das anfängliche System der Differentialgleichungen, aus dem sich die wesentlichen allgemeinen Züge des Intensitätsverlaufs am bequemsten herleiten lassen. Ihre generelle Anlage ist nichts anderes als die dem ganzen Ansatz zugrunde gelegte Vorstellung vom Mechanismus der Wechselwirkung: Von je zwei Strahlen gibt immer der stärkere an den schwächeren pro Weglängeneinheit eine Energiemenge ab, die proportional ist dem Stärkeunterschied beider Strahlen und einem Faktor z , der die Stärke ihrer gegenseitigen Koppelung bezeichnet.

Allein auf Grund dieser in den Differentialgleichungen festgelegten Aussage läßt sich der Intensitätsverlauf der drei Strahlen mit x für irgendwelche vorgegebenen Werte der Koeffizienten z mit ziemlicher Zuverlässigkeit zeichnerisch herleiten. In Fig. 14 a ist dies für eine spezielle Kombination der z geschehen, nämlich für den in erster Linie auf den uns interessierenden Vorgang zugeschnittenen Fall z_{01} klein, z_{02} und z_{12} groß. Gestrichelt ist zunächst eingetragen der Intensitätsverlauf von J und J_1 (J' und J'_1) für den Fall, daß J_2 noch fehlt und ebenso von J und J_2 (J'' und J''_2) bei fehlendem J_1 . Es sind dies zwei verschiedene Einzellösungen vom Typus der in Fig. 13 dargestellten für zwei Strahlen. Die Koeffizienten z_{01} bzw. z_{02} sind die Tangenten der Anfangsneigungen. Treten nun Strahl J_1 und J_2 gleichzeitig auf, so wird dJ/dx für $x = 0$ gleich der Summe von z_{01} und z_{02} , während J_1 und J_2 mit unveränderter Neigung anzusteigen beginnen. Doch J_2 beginnt sofort in dem Maße als es anwächst, Energie an J_1 abzustrahlen. Die Kurve für J_2 biegt also nach unten um, während J_1 einen weiteren Aufschwung nimmt, obwohl die Energiezufuhr von J her

infolge dessen viel rascherer Abnahme jetzt wesentlich kleiner ist als vorher.

Für das Maximum von J_2 folgt aus Differentialgleichung (1 c): $\frac{x_{02}}{x_{12}} = \frac{J - J_2}{J_2 - J_1}$.

Für große x nähern sich dann alle drei Kurven asymptotisch dem Wert $J_0/3$.

Analoge Darstellungen für andere vorausgesetzte Kombinationen der κ -Werte sind in Fig. 14b bis e dargestellt. b und c betreffen den Fall, daß

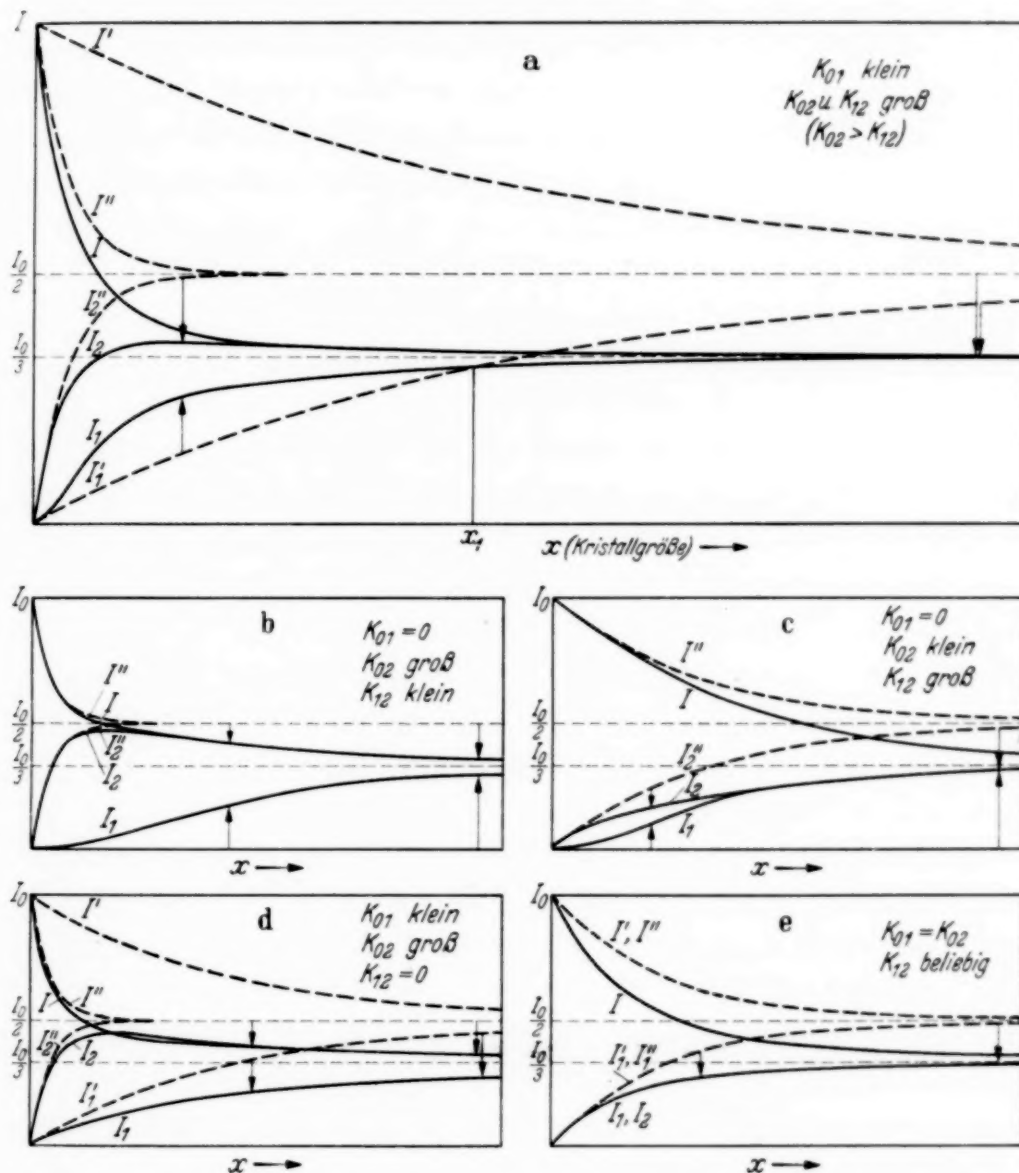


Fig. 14. Intensitätsverlauf nach Ansatz II für einige Spezialfälle von 3 Strahlen.

Reflexion $J_0 J_1$ verboten ist [Diamant (200)]. Nähere Erklärungen dürften im einzelnen nicht notwendig sein; die wesentlichen Züge sind aus den einzelnen Figuren direkt abzulesen. Erleichtert wird die Ermittlung der Kurvenformen durch Heranziehung des Energiesatzes (1'): $J + J_1 + J_2 = J_0$ für alle x , außerdem der obigen Bedingung für das manchmal vorhandene

Maximum von J_2 . Letztere beweist auch die Realität des mit dem Maximum zusammenfallenden Schnittpunktes von J und J_2 in d.

Ein umfassender Überblick ist aus Darstellungen der Art von Fig. 14 zu gewinnen bezüglich der Frage: wann Umwegenregung, wann Aufhellung? Denn diese Intensitätsänderungen sind für jedes x gegeben durch die Ordinatendifferenzen zwischen den gestrichelten Kurven (J'_1 und J'_2) und den ausgezogenen (J_1 und J_2). Durch Pfeile sind sie, der Richtung nach gekennzeichnet, an einigen Stellen eingetragen. Pfeil nach abwärts bedeutet Aufhellung, nach aufwärts Umwegenregung. Es zeigt sich hier in anschaulicher Weise der beherrschende Einfluß der *Kristallgröße* (Abszisse x), der qualitativ auch schon aus dem ersten Ansatz hervorging.

Vor allem ist folgendes bemerkenswert: Wenn z_{01} nicht gerade exakt $= 0$ ist wie in Fig. 14 b und c, so läßt sich Umwegenregung unter allen Umständen ausschließen durch Wahl eines genügend großen Kristalls. Denn im dynamisch abgeschlossenen Endzustand verursacht das Hinzutreten eines Nebenreflexes zu einem Reflex unter allen Umständen Aufhellung von $J_0/2$ auf $J_0/3$. Dies ist nun allerdings ein theoretischer Extremfall, der praktisch nicht erreichbar zu sein braucht. Die Absorption setzt der wirklich zur Reflexion kommenden Kristallgröße eine obere Grenze. Aber immerhin dürfte feststehen, daß es Fälle geben muß, bei denen *kleinere Kristalle Umwegenregung, größere Aufhellung* zeigen.

Nicht minder bemerkenswert ist die Tatsache, daß die gestrichelten und ausgezogenen Kurven mit gemeinsamer Tangente beginnen, woraus hervorgeht, daß *kleinste Kristalle weder Aufhellung noch Umwegenregung* zeigen können (siehe auch nächste Ziffer).

Eine weitere schon aus dem ersten Ansatz gezogene Schlußfolgerung wird hier sichergestellt, vor allem aus Fig. 14 d und e: Umwegenregung ist nur möglich, d. h. kann überwiegen über die Aufhellung, wenn *sowohl* z_{02} *als* z_{12} *größer sind als* z_{01} .

Zuletzt noch einige Worte über die quantitative Auswertbarkeit unseres zweiten Ansatzes. Im Wege steht ihr in erster Linie die Voraussetzung der gleichen Weglänge für alle Strahlen. Doch kann man zur Not wohl sagen, daß bei der „Bademethode“ für einen ungefähr kugelförmigen Kristall die Strahlwege im *Durchschnitt* etwa gleich lang sind und daß als Größe x dann etwa der Kristalldurchmesser angesetzt werden kann.

In ähnlicher Weise wie beim ersten Ansatz für die k lassen sich für die Koeffizienten z ungefähre Werte aus den Daten für das integrale Reflexionsvermögen gewinnen *dann*, wenn außer ihnen noch Werte für die Reflexionswinkelbreite Δ des interessierenden Kristalls bekannt sind. Für die Zuordnung zieht man vorteilhaft die bekannte Größe Q heran, das integrale

Reflexionsvermögen pro Volumeneinheit¹⁾. Bilden wir den Quotienten Q/Δ , so ist dieser die pro Volumeneinheit des von der *Intensität I* (Intensität im *eigentlichen* Sinne, Leistung/cm²) getroffenen Kristalls reflektierte *Leistung* (Dimension $\left[\frac{\text{Leistung}}{\text{Intensität} \cdot \text{cm}^3} \right] = [\text{cm}^{-1}]$). Wie die Dimension andeutet, ist diese Quotient gleichbedeutend mit dem Reflexionskoeffizienten pro Weglängeneinheit, d. h. gleichbedeutend mit dem gewünschten z .

Nicht berücksichtigt ist noch der Einfluß der *Polarisation*, der eine weitere Komplikation mit sich bringt und der, wie schon der S. 150 beschriebene Fall beweist, sehr erheblich sein kann. Doch soll hierauf nicht mehr näher eingegangen werden.

8. Zum Einfluß der Kristallgüte und der Kristallgröße. Verbotene Debye-Scherrer-Ringe durch Umweganregung?

Wenn man annehmen kann, daß unser zweiter theoretischer Ansatz wenigstens bis zu einem gewissen Maße dem Wesenskern der Wechselwirkungsvorgänge gerecht wird, so folgt schon aus seinen Voraussetzungen eine gegenüber einfachen Reflexionsvorgängen wesentlich erhöhte und andersartige Empfindlichkeit gegen Unterschiede der Kristallwachstumsgüte. Es versagt dann die einzige für die einfachen Vorgänge allgemein exakt definierbare Größe des integralen Reflexionsvermögens, die *Fläche* der Reflexionskurve und maßgebend wird deren *Höhe*²⁾, der *Reflexionskoeffizient*. Zwei Kristalle mit sehr verschiedenen Werten des integralen Reflexionsvermögens können in gleichem Maße Aufhellung und Umweganregung zeigen, während umgekehrt andere mit gleichen \bar{R} -Werten sich sehr unterscheiden bezüglich dieser Erscheinungen.

Zwar wird der *allgemeine Charakter* des Intensitätsverlaufs der Strahlen im Kristall nur von den *Relativwerten* der z , die den \bar{R} proportional gesetzt werden können, abhängen, aber der *Abszissenmaßstab* ist durch die *Absolutwerte* gegeben. Und der Abszissenmaßstab ist sehr wichtig: Die kritische Kristallgröße x_1 , z. B. in Fig. 14 a, bei der die Umweganregung in Aufhellung übergeht, wird um so kleiner, je größer die Absolutwerte der z und damit auch je kleiner bei gleichen \bar{R} -Werten die Reflexionswinkelbereiche.

Systematische Versuche zum Einfluß der *Wachstumsgüte* auf die untersuchten Erscheinungen sind nicht unternommen worden im Verlauf

¹⁾ Siehe z. B. W. Ehrenberg u. K. Schäfer, Phys. ZS. **33**, 97, 1932; W. L. Bragg u. J. West, ZS. f. Krist. **69**, 118, 1928; Internat. Tab. f. Kristallstrukturbest. Borntraeger 1936. — ²⁾ Unter der für die *Fläche* der Reflexionskurve, d. h. für R *unwesentlicher* Voraussetzung, daß sie die Winkelabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten für eine *streng ebene, monochromatische* einfallende Welle darstellt.

der vorliegenden Arbeit. Die wiedergegebenen Diamant-Registrierungen erfolgten zum Teil an einem sehr schön gewachsenen fast regulären Diamant-oktaeder von etwas über 1 cm Achsenlänge [D_5 in der früheren (l. c.) und bevorstehenden Veröffentlichung des Verfassers über Intensitätsmessungen

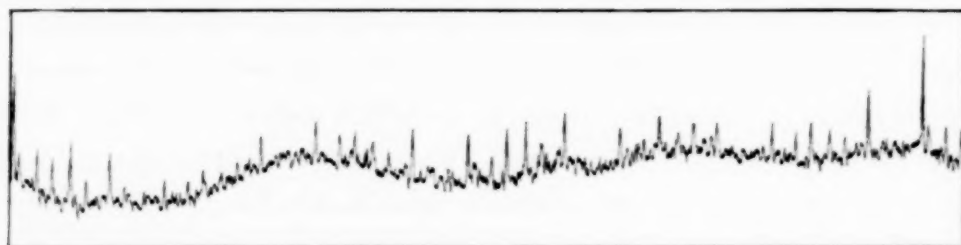


Fig. 15. Diamant (222), Mo K_{α} . Versuchsbedingungen genau wie in Fig. 5, nur andere Fläche desselben Kristalls.

an Diamanten], der eine nach Bogensekunden zu zählende Reflexionswinkelbreite aufweist, und zum anderen Teil an einem sehr schlecht gewachsenen Exemplar unregelmäßiger Form, dessen Reflexionsbereich zwischen $10'$ und einem Grad schwankt [D_4].

Im allgemeinen gingen die Erfahrungen dahin, daß bei schlechter gebauten Kristallen die Umweganregung wesentlich ausgeprägter auftritt als bei gut gebauten.

Ein eigenartiger Tatbestand zeigte sich aber an dem einen der beiden genannten Diamanten, dem Oktaeder D_5 . Es traten hier an (222) mit Mo-Strahlung außerordentlich große Unterschiede in der Stärke der Umweganregung zwischen den acht ganz gleich aussehenden Oktaederflächen auf. Fig. 15 enthält eine unter genau denselben Bedingungen wie Fig. 5 aufgenommene Registrierung. Jedoch stammen beide von zwei verschiedenen Oktaederflächen dieses Diamanten. Der Unterschied läßt sich nicht etwa auf irgendwie mangelhafte Justierung bei der einen Aufnahme schieben, denn der Tatbestand reproduzierte sich auch bei mehrfachen Neujustierungen. Außerdem wurde vor jeder Aufnahme aufs peinlichste für eine genaue Einstellung des Braggschen Winkels gesorgt. Bei beiden Kurven befindet sich der Nullwert des monochromatischen Reflexionsvermögens ungefähr gleich weit unter dem mittleren Untergrund. — Trotz der Reproduzierbarkeit des Befundes für jede der Flächen ließ sich ein gesetzmäßiger Zusammenhang der Unterschiede nicht erkennen. Es ist wohl zu vermuten, daß örtliche oder richtungsmäßige Schwankungen der Wachstumsgüte dafür verantwortlich sind. Entgegen steht dieser Vermutung, daß weder bezüglich des integralen Reflexionsvermögens noch des Reflexionswinkelbereichs erhebliche Unterschiede zwischen den Flächen beobachtet wurden.

Der aus den theoretischen Ansätzen wahrscheinlich gemachte starke Einfluß der Kristallgröße wirft ein neues Licht auf die in der vorläufigen Mitteilung ausgesprochene Vermutung, daß auch *Pulveraufnahmen* durch Umweganregung gefälscht sein können, ja daß verbotene Debye-Scherrer-Ringe auftreten müssen, z. B. ein (200)-Ring für den Diamanten. Mit ziemlicher Sicherheit kann jetzt gesagt werden, daß dies sicher *nicht* der Fall ist *dann*, wenn sehr *feinkörniges* Pulver verwendet wird, da ja für kleinste Kristalle nach S. 170 weder Aufhellung noch Umweganregung zustande kommen kann. Da bei *Intensitätsmessungen* nach der Pulvermethode immer sowieso feinkörniges Pulver zur Verwendung kommen muß, zwecks Vermeidung von Extinktionsfälschungen, dürfte damit automatisch auch Fälschung durch Umweganregung vermieden sein. — Dagegen ist für *gröberes* Pulver nach wie vor eine Verstärkung und Vortäuschung von Debye-Scherrer-Ringen durch *Umweganregung* zu erwarten. Die kritische Grenze für die Korngröße des Pulvers dürfte größenordnungsmäßig dieselbe sein wie für die Extinktion, da auch diese eine „Wirkung zweiter Ordnung“ ist wie Umweganregung und Aufhellung. Extinktion ist die „Aufhellung“ eines Reflexes durch sich selber. (Wie die Extinktion ließen sich auch Umweganregung und Aufhellung in „primäre“, kohärente und „sekundäre“, inkohärente, einteilen.)

In dem Einfluß der Kristallgröße und der Kristallgüte könnte es auch begründet sein, was nach S. 157 so erstaunlich erscheint, daß früher mit Mo-Strahlung nie der Diamant (200)-Reflex beobachtet wurde. Die von Bragg (l.c.) und Ehrenberg-Ewald-Mark (l.c.) verwendeten Kristalle waren ziemlich klein und zeigten vielleicht aus diesem Grunde schon verminderte Umweganregung. Außerdem ist denkbar, daß ihre Wachstumsbeschaffenheit von der Art war, daß die Umweganregung ähnlich wie bei der einen Fläche von D_5 wenig ausgeprägt auftrat.

9. Heranziehung der Umweganregung für Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten. Durchführung einer solchen für Diamant.

Kossel¹⁾ hat die Möglichkeit ausführlich diskutiert, die Lagebeziehungen in den zusammen mit Loeck und Voges²⁾ gefundenen Interferenzaufnahmen aus Gitterquellen, die ja nichts anderes sind als (Radial-) Projektionen der Kreise auf der Kosselschen Reflexkugel, auszunutzen für Präzisionsbestimmungen von λ/a auf mehrere verschiedene Weisen. Eine davon benutzt die Tatsache der „Begegnung“ der sich mit abnehmender Wellen-

¹⁾ W. Kossel, Ann. d. Phys. **26**, 533, 1936. — ²⁾ W. Kossel, V. Loeck u. H. Voges, ZS. f. Phys. **94**, 139, 1935; W. Kossel u. H. Voges, Ann. d. Phys. **23**, 677, 1935.

länge ausdehnenden Reflexkreise bei einer ganz bestimmten Wellenlänge. Ein Beispiel solcher Begegnungen bei uns ist die Berührung des (222)-Kreises durch die $(\bar{1}\bar{1}1)$ \cap - und die (331) \cap -Kreise bei 1,540 Å. Liegt die Wellenlänge einer der Gitterquellenaufnahmen in der Nähe einer solchen kritischen Wellenlänge, so läßt sich ihr Verhältnis zur Gitterkonstante a durch Messung des Winkelabstandes der beiden Kreisperipherien bestimmen, die natürlich viel genauer möglich ist als die Messung der ganzen Abbeugungswinkel 2ϑ . „Die Aufgabe, den Beugungswinkel zu messen, ist zurückgeführt auf die Messung seiner Abweichung von einem im Kristallbau exakt gegebenen Vergleichswinkel.“

Nun zeigt sich, daß die Umweganregung die Möglichkeit bietet, noch einen Schritt weiter zu kommen, in müheloser Weise die Genauigkeit dieser Gitterkonstantenbestimmung weiter zu erhöhen. Denn bei der „Begegnung“ werden um ein Vielfaches rascher als die Kreisperipherien die beiden *Schnittpunkte* ihren gegenseitigen Abstand mit der Wellenlänge ändern (im Augenblick der Berührung mit unendlicher Geschwindigkeit). Nur läßt sich dies bei den Gitterquellenaufnahmen nicht ausnutzen, da eine genaue Abmessung des Abstandes solch flacher Schnittpunkte nicht möglich ist. Dagegen sind in den Registrierungen der Umweganregung diese Abstände *sehr genau lokalisiert*, wofür Fig. 2 mit Tabelle 1 ein Beispiel bietet. Die höchsten Maxima dort bezeichnen, wie schon besprochen, gerade die Azimute der oben erwähnten flachen Schnittpunkte mit den $(\bar{1}\bar{1}1)$ - und den (331)-Kreisen. Die *Dispersion*, d. h. die Änderungsgeschwindigkeit des Azimutabstandes dieser Maxima mit der Wellenlänge beträgt an der Stelle, wo sie sich befinden, d. h. für die Wellenlänge von 1,5374 Å ungefähr $20^\circ/\text{X.-E.}$, d. h. $30^\circ/\text{Promille}$ Änderung von λ/a . Demgegenüber beträgt die Dispersion des Peripherieabstandes der Kreise nur $0,010^\circ/\text{X.-E.}$, d. h. den 200. Teil!

Eine Befürchtung möchte sich erheben, daß nämlich in einem solchen Gebiet, wo sich die Dispersion so rasch ändert (bis zur Wellenlänge 1,540 wächst sie ja auf ∞ an) auf Grund der starken Verzerrung, die die Form der sich immerhin über 2 X.-E. erstreckenden α_1 -Linie erfährt, die Lage des Maximums innerhalb der Linie sich verschieben muß. Eine graphische Umzeichnung der bekannten¹⁾ Linienform in die verzerrte Form zeigte aber, daß der Betrag dieser Verschiebung nicht größer ist als $1/50^\circ$.

Ohne auf die Ausrechnung im einzelnen einzugehen, sei mitgeteilt, daß der in Tabelle 1 aufgeführte Azimutwert für die höchsten der Umwegmaxima von Fig. 2 unter Benutzung des Wellenlängenwertes für die CuK_{α_1} -

¹⁾ Siehe L. G. Parrat, Phys. Rev. **44**, 695, 1933.

Linie: $\lambda = 1,53739_5^1$) auf eine Gitterkonstante des Diamanten führt von der Größe:

$$a = 3,55948 \pm 0,00010 \text{ \AA}.$$

Zum Vergleich seien angegeben:

$$\text{Ehrenberg}^2) 1926: a = 3,5605 \pm 0,0010 \text{ \AA},$$

$$\text{Yuching Tu}^3) 1932: a = 3,55961 \pm 0,00005 \text{ \AA}.$$

Die Fehlerspanne unseres Meßwertes ist in erster Linie bedingt durch die hier noch ziemlich roh erfolgte Ausmessung des Azimuts der Umwegmaxima. Trotzdem sind wir mit ihr schon nahezu an der oberen Grenze der Genauigkeit, die im allgemeinen bei Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten erreicht wird. (Kossel gibt für eine von ihm mit Hilfe der Gitterquellenaufnahmen ausgeführte Gitterkonstantenbestimmung von Cu die Fehlerspanne $0,0005 \text{ \AA}$ an.)

Mit geringem Mehraufwand an Mühe würde sich die Azimutmessung aber noch verbessern und damit die fünfte Dezimale von a gewinnen lassen. Es wären dann allerdings einige hier vernachlässigte Korrekturen anzubringen, die erst in die fünfte Dezimale eingehen:

1. *Temperaturkorrektur*. Da eine Messung der Temperatur während der Aufnahme unterblieb, kann diese nur als zwischen 20 und 26°C liegend angegeben werden. Eine Reduktion auf 18°C würde also bei dem Ausdehnungskoeffizienten des Diamant $1,3 \cdot 10^{-6}$ eine *Erniedrigung* des Meßwertes um 1 bis 3 Einheiten der fünften Dezimale verlangen⁴⁾.

2. *Brechungseinfluß*. Ein solcher äußert sich hier nur insoweit, als er die Wellenlänge im Kristall vergrößert, und damit eine verkleinerte Gitterkonstante vortäuscht. Der Brechungsindex des Diamanten für Cu K_α beträgt $(1 - 11,3 \cdot 10^{-6})$ und verlangt damit eine *Erhöhung* des Meßwertes um $4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$.

3. Die schon erwähnte *Verschiebung des Linienmaximums* infolge der *Verzerrung der Linienform*. Der angegebene Höchstwert für diese Verschiebung verlangt wiederum eine *Erniedrigung* des Meßwertes von maximal $5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$.

¹⁾ Wennerlöf, Ark. f. Mat. Astr. of Fys. (A) **22**, Nr. 8, 1930. —

²⁾ W. Ehrenberg, ZS. f. Krist. **63**, 320, 1926. Der hier angegebene Wert von a ist aus dem von Ehrenberg mitgeteilten unter Benutzung neuerer λ -Werte umgerechnet. — ³⁾ Yuching Tu, Phys. Rev. **40**, 662, 1932. a -Wert allerdings mit einem an Calcit selbstbestimmten λ -Wert berechnet, also nicht an die Steinsalznormale angeschlossen. — ⁴⁾ Die Temperaturkorrektur dürfte andererseits Messungen höchster Genauigkeit aus den *Gitterquelleninterferenzen* sehr erschweren (wenigstens aus den mit Elektronen angeregten), da es nicht leicht sein wird, die genaue Temperatur des emittierenden, von Elektronen getroffenen Kristallbereiches zu ermitteln.

Man sieht, die drei Korrekturen heben sich nahezu auf und ihre Vernachlässigung beeinträchtigt die vierte Dezimale und damit die Zuverlässigkeit des hier gewonnenen a -Wertes sicher nicht.

Jedenfalls dürfte mit Vorstehendem gezeigt sein, daß der hier eingeschlagene Weg für die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten mit den bestehenden Methoden, sowohl bzw. Einfachheit, als bezügliche Genauigkeit sehr wohl in Wettbewerb zu treten vermag. Einer seiner Hauptvorteile ist der, daß keinerlei Apparatkonstante in das Ergebnis eingeht, sondern daß dieses sich ausschließlich aus den Abstandsverhältnissen der Maxima auf der Registrieraufnahme ergibt. Allein aus deren Wiedergabe Fig. 2, ohne irgendwelche weiteren experimentellen Daten, hat jedermann die Möglichkeit, den a -Wert herzuleiten bzw. nachzuprüfen. (Bei einer der von Kossel angegebenen Methoden mit Hilfe der Gitterquellenaufnahmen ist dies ebenfalls erfüllt, doch dürfte deren Genauigkeit hinter der hier erreichbaren zurückstehen.) Wenn auch die in dem hier vorliegenden Spezialfall zur Verwendung gekommene Netzebenenkombination einen gewissen günstigen Zufall bedeutet, so dürfte es doch bei der großen Mannigfaltigkeit der Reflexionskreise vor allem mit kürzerer Wellenlänge und durch *Variation* der Wellenlänge in sehr vielen Fällen möglich sein, ähnliche Kombinationen zu finden. Statt der Umwegmaxima könnten ebensogut auch Aufhellungsminima herangezogen werden.

Schluß.

Zu Dank verpflichtet ist der Verfasser der „Vereinigung der Freunde der Technischen Hochschule Stuttgart“ für die Bereitstellung wichtiger experimenteller Hilfsmittel.

Die Firma Joh. C. Urbanek & Co, Frankfurt/Main, stellte in äußerst entgegenkommender Weise die benutzten Diamanten für die lange Zeit leihweise zur Verfügung, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meine Dankbarkeit zum Ausdruck bringen möchte.

Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. P. P. Ewald für die fördernde Teilnahme am ganzen Verlauf der Untersuchung und Herrn Dr. H. Hönl für seine freundliche Hilfe bei den theoretischen Ansätzen.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule,
März 1937.

Über die Bandenspektren der ionisierten Halogenwasserstoffe. III. Feinstruktur und Isotopieeffekte in den Chlorhydrid- und Chlordeutridspektren. Termschema.

Von **Folke Norling** in Stockholm.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1937.)

1. Erörterung des Termschemas von HCl^+ an Hand Neubestimmter Werte der Dissoziationsenergien der Terme. 2. Prüfung der Theorien der Feinstruktur mit Hilfe der Wellenfunktionen von Morse und vor allem im Anschluß an die Relation $\gamma(0) \sim p(0)$. 3. Untersuchungen der Wasserstoff- und Chlorisotopieeffekte. 4. Termschemas der ionisierten Halogenwasserstoffe. — Vorläufig werden einige naheliegende Probleme kurz diskutiert.

Es hat sich gezeigt, daß die Spektren der ionisierten Halogenwasserstoffe aus vielen Gründen für eine Prüfung der quantenmechanischen Theorie der Dublettspektren sehr geeignet sind. Die vorliegende Arbeit umfaßt vor allem eine derartige Prüfung, auf früher veröffentlichte Messungen gegründet¹⁾. Während ältere Untersuchungen auf diesem Gebiete im allgemeinen im Anschluß an hypothetischen, wohl niemals verwirklichten Zuständen von „pure precession“ ausgeführt worden sind, hat der Verfasser versucht, die wirklichen Matrixelemente abzuschätzen und zu vergleichen. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist gut, und der Grundgedanke der Theorie, der sich dem Experimentalphysiker als eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Elektronenzuständen darstellt, erscheint deutlich in einer Regel, die bei den Halogenwasserstoffen und drei anderen untersuchten Hydriden ziemlich genau gilt und besagt, daß die Spinaufspaltung im $^2\Sigma$ -Term für $v = 0$ nahe gleich der Summe der numerischen Werte der A -Aufspaltungen im $^2\Pi$ -Term für $v = 0$ ist, oder genauer, wenn A nicht groß ist, daß $\gamma \cong p$ für 0-Niveaus. Andererseits kann dann geschlossen werden: ist diese Beziehung bei einem Molekül nicht erfüllt, dann liegt in der Umgebung des $^2\Sigma$ -Terms wahrscheinlich ein $^2\Pi$ -Term oder umgekehrt. Ist sie andererseits gut erfüllt, dann sind in der Umgebung keine unbekannten Terme mit angenähert demselben Kernabstand wie die, in denen die Aufspaltungen gemessen sind, zu erwarten. Auf den Wert derartiger Beziehungen bei der Aufstellung von Termschemas wird hingewiesen. Die Rechnungen sind auf die radialen Wellenfunktionen von

¹⁾ F. Norling, ZS. f. Phys. **104**, 638, 1937.

Morse gegründet. Vorläufig werden die berechneten Wellenamplituden für quantitative Angaben über die Verweilzeit des anharmonischen Oszillators bei verschiedenen Kernabständen verwendet; es zeigt sich bemerkenswert, wieviel große Kernabstände bevorzugt sind. Die Möglichkeit, sichere Wellenfunktionen zu berechnen, werden kurz erörtert. Die Hydrid-Deutrid-Isotopie wird an Hand der von Van Vleck neulich zusammengestellten und erweiterten Theorie untersucht; die Theorie wird bestätigt. Für die Chlorisotopie ergab die „einfache Isotopentheorie“ gute Übereinstimmung mit den Messungen. Schließlich werden die Termschemas der anderen ionisierten Halogenwasserstoffe angegeben, und im Anschluß daran werden die wahrscheinlichen Lagen noch nicht bekannter Spektren erörtert. Es sei hinzugefügt, daß diese Spektren die Eigenwerte des Systems Proton-Chloratom geben, was vielleicht in anderem Zusammenhang (z. B. bei Versuchen über den Gang von Protonstrahlen durch Gasen) von Interesse sein kann; die Möglichkeit der Bildung von Molekülen dieser Art ist überhaupt beachtenswert.

Termschema und Dissoziationsenergien von HCl^+ . Die Deutriduntersuchung hat die Berechnung von $\omega_e x_e$ für den $^2\Pi$ -Term ermöglicht, wodurch die Dissoziationsenergie dieses Terms abgeschätzt werden kann.

Die Fig. 1 zeigt das Termschema, das für HCl^+ von Mulliken¹⁾ angegeben worden ist. Neuere Werte der Dissoziationsenergien sind jedoch verwendet worden, wodurch die Potentialkurven ein wenig verändert worden sind. Nach der Figur gibt es nur zwei stabile Elektronenzustände, nämlich die beiden bekannten Terme. Der $^2\Pi$ -Term hat in der *M*-Schale die Elektronenanordnung $(3s\sigma)^2(3p\sigma)^2(3p\pi)^3$ und der $^2\Sigma$ -Term $(3s\sigma)^2(3p\sigma)(3p\pi)^4$. Bei der Lichtemission $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ wird also von einem der $3p\pi$ -Elektronen ein $3p\sigma$ -Elektron, und eine um etwa 2,5 Volt festere Bindung wird die Folge. In beiden Zuständen haben wir bis auf ein Elektron eine vollständige Schale und in Analogie mit den „Lochatomen“ von Heisenberg²⁾ wäre das Molekül also als „Lochmolekül“ zu bezeichnen.

Es ist nicht möglich, aus den bandenspektroskopischen Ergebnissen genaue Werte der Dissoziationsenergien zu erhalten, denn hier — wie bei den meisten Hydriden — sind nur eine geringe Anzahl Schwingungsniveaus erhaltbar (die Übergangswahrscheinlichkeit ist vor allem der begrenzende Faktor, siehe unten). Da HCl^+ ein Molekülion und kein neutrales Molekül ist, ist es nicht ohne weiteres klar, welche Formeln geeignet sind, den Dissoziationsverlauf wiederzugeben. In dem Gebiet, das für Messungen zugänglich

¹⁾ R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. 4, 6, 1932. — ²⁾ W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 10, 888, 1931.

ist, verhält sich das Molekölion allerdings wie ein neutrales Molekül. Es scheint daher berechtigt, für eine Abschätzung von der Dissoziationsenergie die bekannte Formel von Birge-Sponer, die hauptsächlich an experimentelle Ergebnisse anknüpft, zu verwenden. Diese ergibt: $D_{\Sigma} = 2,1$ Volt und $D_{II} = 4,1$ Volt.

Nier und Hanson¹⁾ haben neulich durch Elektronenstoßversuche das Ionisierungspotential des HCl^+ bestimmt und den Wert $12,9 \pm 0,2$ Volt erhalten. Andererseits ist die Dissoziationsenergie²⁾ von $\text{HCl}, {}^1\Sigma$, 101 kg Kal pro Mol = 4,38 Volt (hier ist vermutlich schon die erste Dezimalstelle

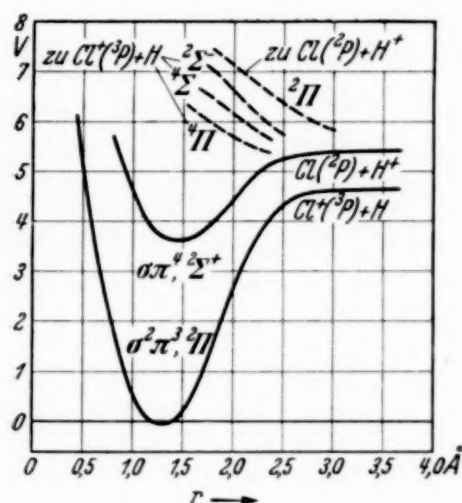


Fig. 1. Termschema von HCl^+ und DCl^+ (nach Mulliken).

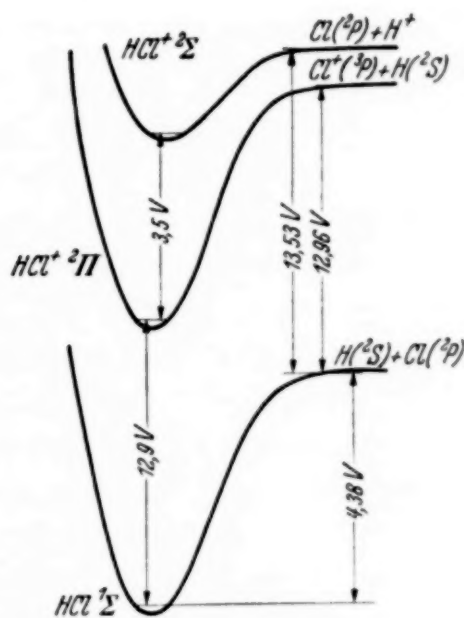


Fig. 2. Der Zusammenhang zwischen den Ionisierungspotentialen und den Dissoziationsenergien.

unsicher). Unter Verwendung dieser Werte und der mit hoher Genauigkeit bekannten Werte der Ionisierungspotentiale von Chlor und Wasserstoff, 12,96 bzw. 13,53 Volt, erhält man im Anschluß an die Fig. 2: $D_{\Sigma} = 1,6$ Volt und $D_{II} = 4,6$ Volt, wobei beide Werte vom Boden der Potentialschale gerechnet sind. Mulliken erhielt aus älteren Daten $D_{\Sigma} = 0,76$ Volt und $D_{II} = 3,64$ Volt. Es sei bemerkt, daß die Ionisierungspotentiale von Nier und Hanson verwendbar sind, da der Kernabstand für $\text{HCl}^+, {}^2\Pi$ und $\text{HCl}, {}^1\Sigma$ fast derselbe ist (1,28 bzw. 1,31 Å). Obgleich die auf die zwei verschiedenen Weisen berechneten Dissoziationsenergien nicht exakt gleich sind, ist die Übereinstimmung doch ungefähr so gut, wie man angesichts der

¹⁾ A. O. Nier u. E. Hanson, Phys. Rev. **50**, 722, 1936. — ²⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen IIIc, S. 2867, 1936.

ungenauen Formeln erwarten kann, und bildet eine Stütze der Termzuordnung von Mulliken. Betreffs anderer Möglichkeiten, diese Termordnung zu prüfen, siehe unten.

Es geht hervor, daß die Dissoziationsenergien von $\text{HCl}, {}^1\Sigma$ und $\text{HCl}^+, {}^2\Pi$ ungefähr denselben Wert haben. Dies bedeutet, daß das letzte Elektron, ein $3p\pi$ -Elektron, keinen größeren Einfluß auf die Bindung hat.

Die radialen Wellenfunktionen. Insbesondere das Studium der Feinstruktur des Spektrums erfordert eine möglichst sichere Kenntnis der Eigenfunktionen des Moleküls. Die fundamentale Bedeutung dieser Funktionen für diese und andere Fragen ist übrigens aus den quantenmechanischen Grundvorstellungen ohne weiteres verständlich, denn man kann ja mittels der Eigenfunktionen prinzipiell alle physikalischen Größen berechnen, dadurch daß man Integrale des Typus $f_{nm} = \int \psi_n^* f \psi_m dV$ evaluiert (f_{nm} ist ein Matrixelement, das dem Operator f entspricht); die Eigenfunktionen sind daher gewissermaßen als ein Ziel der Untersuchung eines Molekülspektrums zu betrachten. Im folgenden werden besonders die radialen Wellenfunktionen $R(r)$, die den Schwingungsanteil der Lösung $\psi = \Phi(x, r) R(r) u(\theta, \varphi)$ der separierten Schrödinger-Gleichung darstellen, wichtig. Es muß aber oft berücksichtigt werden, daß der Kernabstand r auch in der inneren Wellenfunktion Φ mit den Koordinaten $x_1, y_1, z_1, \dots, z_f$ der f Elektronen als Parameter eingeht. Die Bedingungen, die $R(r)$ und die dazugehörige Potentialfunktion $U(r)$ zu erfüllen haben, sind offenbar: eingesetzt in der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{K(K+1)}{r^2} R + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E_{v,K} - U(r)] R = 0 \quad (1)$$

sollen sie Eigenwerte geben, die mit den experimentell bestimmten übereinstimmen, d. h. sie sollen an sämtliche Rotations- und Schwingungskonstanten angepaßt sein. Morse¹⁾ hat Funktionen angegeben, die diese Forderungen für $K=0$ angenähert erfüllen. Er findet dabei folgende Eigenwerte der obigen Gleichung:

$$E_{K,v}/hc = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - x_e \omega_e (v + \frac{1}{2})^2 + B_e K(K+1) - x_e (v + \frac{1}{2}) K(K+1) - D_e K^2 (K+1)^2 \quad (2)$$

mit $D_e = -4B_e^3/\omega_e^2$ und $x_e = 2B_e x_e$ (also die zwei bekannten Gleichungen von Kratzer). Tabelle 1 zeigt, inwieweit diese Formeln bei HCl^+ erfüllt sind. Wie man meistens bei stabilen Molekülen gefunden hat, stimmt die erste gut, die zweite schlechter. In einer späteren Arbeit hat Pekeris²⁾

¹⁾ Ph. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929. — ²⁾ C. L. Pekeris, ebenda **45**, 98, 1934.

Tabelle 1.

	$-D_e \cdot 10^4$	$\frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}$	α_e	$2 B_e x_e$	$2 B_e x_e \cdot F$	F
$^2\Sigma$	6,39	6,53	0,342	0,356	0,263	0,74
$^2\Pi$	5,38	5,50	0,318	0,398	0,293	0,74

gezeigt, daß man einen etwas veränderten Wert von α_e erhält, wenn man weniger approximativ rechnet. Nach Pekeris ist

$$\alpha_e = 2 x_e B_e [3 (B_e/x_e \omega_e)^{1/2} - 3 B_e/x_e \omega_e] = 2 x_e B_e \cdot F.$$

Diese Formel stimmt bei vielen Molekeln besser als die einfachere, deren Abweichungen ja übrigens in der bekannten empirischen Formel von Birge, $1,4 \alpha_e = 2 B_e x_e$, zusammengefaßt sind. Bei einigen Molekülen ist aber die Übereinstimmung nur approximativ und so ist es auch bei HCl^+ der Fall (Tabelle 1). Aber es ist ziemlich klar, daß die Güte der Übereinstimmung der α_e -Werte nicht vieles über die Genauigkeit der Wellenfunktionen aussagt. Mit anderen Worten, die wesentliche Frage ist: wieviel bedeutet ein Unterschied zwischen den wahren und berechneten α_e -Werten in den Wellenfunktionen (es sei aber noch einmal daran erinnert, daß wir bei schweren Molekülen wohl nur hoffen können, die Wellenfunktionen an die Rotations- und Schwingungskonstanten möglichst gut *anzupassen*: die ganz deduktive Berechnung der Funktionen aus den Konstanten scheint kaum möglich). Die erwähnte Frage, die etwas außerhalb der Hauptaufgabe dieser Arbeit fällt, müssen wir offen lassen. Es kann aber gesagt werden, daß die Wellenfunktionen von Morse die besten sein dürften, die wir zur Zeit kennen¹⁾; weiter haben sie sich bei Studien von Intensitäten im Absorptionsspektrum von HCl recht gut bewährt²⁾ und schließlich ist es wichtig zu bemerken, daß man hauptsächlich bei den niedrigsten Schwingungsniveaus hohe Genauigkeit zu fordern braucht.

In Anbetracht, daß es schwer ist, generelle und exakte mathematische Ausdrücke für die Funktionen $U(r)$ und $R(r)$ zu finden und daß die Funktionen von Morse in allen vorgeschlagenen Ansätzen als ein Hauptbestandteil zu finden sind, scheint ein rationales Verfahren zur Erzielung optimaler Wellenfunktionen zu sein, von den Morse-Funktionen auszugehen und sie durch Störungsrechnung zu verbessern. Ist E'_v (wir schreiben der Kürze halber E_v usw. statt $E_v K$ usw.)

¹⁾ Die Wellenfunktionen, die man mit der W. B. K.-Methode berechnet (H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926; J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 713, 1932) sind bekanntlich approximativ und außerdem implizit gegeben. —

²⁾ J. L. Dunham, Phys. Rev. **34**, 438, 1929.

ein gemessener Eigenwert und E_v der Eigenwert nach Gleichung (1) mit der Eigenfunktion $R_v(r)$, dann kann eine bessere Wellenfunktion $R'_v(r)$ aus der Gleichung

$$R'_v(r) = R_v(r) + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_{nv}}{E_v - E_n} R_n(r) \quad (3)$$

berechnet werden; hier ist

$$H_{nv} = \int R_n(r) \Delta U(r) R_v(r) dr$$

und

$$E'_v - E_v = \int R_v(r) \Delta U(r) R_v(r) dr.$$

Das „richtige“ Potential $U'(r)$ ist:

$$U'(r) = U(r) + \Delta U(r),$$

wo $U(r)$ der Ansatz von Morse ist. Für $\Delta U(r)$ könnte man sich eine Potenzreihe von $\xi = (r - r_e)/r_e$ denken oder vielleicht noch lieber nach einem Vorschlag von Dunham¹⁾ ansetzen:

$$U(r) = D [(1 - e^{-a\xi})^2 + P_4 (1 - e^{-a\xi})^4 + P_6 (1 - e^{-a\xi})^6 + \dots].$$

Diese Überlegungen werden auch von Interesse, wenn wir sie auf eine verwandte Frage anwenden. Bekanntlich haben E. Hulthén, R. Rydberg, O. Klein und E. Hylleraas²⁾ mittels der W. B. K.-Methode ein Verfahren ausgearbeitet, um genaue Potentialkurven zu erhalten, besonders um dem Dissoziationsverlauf folgen zu können. Dabei erhält man nicht die radialen Wellenfunktionen, und diese sind jedoch, wie oben gesagt wurde (wenigstens wenn man von Berechnungen über die Dissoziation absieht), von viel größerem Nutzen als die Potentialkurven, die vielmehr als Hilfsgrößen zu betrachten sind. Bezeichnend für die von den genannten Forschern gegebenen Lösungen ist: die Kurven liegen besonders bei niedrigen v -Werten nahe der Morse-Kurve; sie sind den B -Werten angepaßt (hier wäre jedoch eine quantenmechanische Begründung wünschenswert). Sind nun wie früher $R_v(r)$ die Morse-Lösungen und ist $\Delta U(r)$ die Differenz zwischen der W. B. K.- und dem Morse-Potential, dann können die Wellenfunktionen, die der W. B. K.-Methode entsprechen, aus der Gleichung (3) berechnet werden. — Es sei bemerkt, daß man immer die Anpassung an die B_v -Werte mittels der Gleichung

$$\frac{h}{8\pi^2\mu c} \int R_v(r) \frac{1}{r^2} R_v(r) dr = B_v \quad (4)$$

untersuchen kann; diese Gleichung erhält man sofort, wenn man $\frac{K(K+1)}{r^2}$

als Störungspotential betrachtet. Der Verfasser war übrigens in der Lage, diese Gleichung mittels der später besprochenen Wellenfunktionen zu prüfen, wobei graphische Integration mit einer Genauigkeit von rund 1% zur Verwendung kam. Die Werte in der ersten und zweiten Spalte von rechts sollten binnen dieser Fehlergrenzen dieselben sein, was auch zutrifft. — Die skizzierten Betrachtungen über die Möglichkeiten zur besseren Wellenfunktion stammen aus einer Zeit, wo alle Rechnungen dieser Arbeit mit den einfachen Morse-Funktionen durchgeführt worden waren; leider hatte der Verfasser nicht die Gelegenheit, sie zu prüfen und weiter zu entwickeln, so daß sie verwendet werden könnten.

¹⁾ J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721, 1932. — ²⁾ Literatur siehe E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **96**, 643, 1935.

Tabelle 2.

	B_v gemessen	B_v nach (4)	B_v nach Pekeris		B_v gemessen	B_v nach (4)	B_v nach Pekeris
$v' = 0$	7,34	7,23	7,38	$v' = 3$	6,41	6,59	6,59
$v' = 1$	7,02	7,14	7,12	$v' = 4$	6,13	6,29	6,33
$v' = 2$	6,71	6,87	6,85				

Die Potentialfunktion von Morse ist:

$$U(r) = D e^{-a(r-r_e)} (e^{-a(r-r_e)} - 1),$$

wo D die Dissoziationsarbeit oder richtiger $\omega_e^2/4 x_e \omega_e$ ist und a eine Konstante: $a = 1,9014 \cdot 10^{19} \sqrt{x_e \omega_e \cdot \mu}$. Mit diesem Potentialansatz erhält Morse folgende Lösung der Gleichung (1):

$$R(r) = A_v \cdot e^{-k/2 \cdot e^{-a(r-r_e)}} (k \cdot e^{-a(r-r_e)})^{(k-2v-1)/2} \cdot L_{kv} (k \cdot e^{-a(r-r_e)}),$$

wo L_{kv} eine Art generalisiertes Laguerre-Polynom ist:

$$L_{kv} = x^v - v(k-v-1)x^{v-1} + \frac{1}{2}v(v-1)(k-v-1)(k-v-2)x^{v-2} - \dots$$

und A_v ein Normierungsfaktor:

$$A_v = \left[\frac{a(k-2v-1)}{v!(k-v-1)\Gamma(k-v-1)} \right]^{1/2}$$

mit $k = 1/x_e$. Leider ist die Lösung sowohl für Berechnungen wie für Konstruktionen sehr unbequem. In Fig. 3 ist die Konstruktion für die fünf ersten Niveaus von $^2\Sigma$ und die drei ersten von $^2\Pi$ ausgeführt. Die vielen Produkte in A_v machen die numerische Berechnung dieser Größe ungenau und daher wurde die Normierung durch graphische Integration ausgeführt.

Vorläufig sollen die Wellenfunktionen verwendet werden, um eine eigentümliche Eigenschaft des unharmonischen Oszillators zu klären. Schon aus dem klassischen Modell kann geschlossen werden, daß sich ein Molekül relativ lange Zeit in den *äußersten* Lagen seines Banns aufhalten muß. Bei Intensitätsuntersuchungen hat man auch oft beobachtet, daß Übergänge von oder zu diesen Lagen begünstigt werden. Kennt man nun die Eigenfunktionen, so kann man quantitative Angaben geben. In Fig. 4, die die Wellenamplitudenquadrate als Funktion des Kernabstandes gibt, geben die Zahlen in den verschiedenen Gebieten an, wie lange sich das Molekül im betreffenden Gebiet während eines Zeitintervalls von 100 Zeiteinheiten aufhält. Es geht hervor, daß die Aufenthaltszeit in dem äußersten Gebiet wirklich sehr lang ist; für $v' = 4$ befindet sich das Molekül z. B. fast die halbe Zeit in einem Gebiet mit dem ungefähren Kernabstand 2,0 Å,

während die Gleichgewichtslage bei $1,5 \text{ \AA}$ liegt. Diese Vergrößerung der Moleküldimensionen als Folge der Anharmonizität bedeutet eine Vergrößerung des Stoßquerschnitts und hat daher vermutlich einen wesentlichen Einfluß auf chemische Reaktionen bei höheren Temperaturen. Im Bandenspektrum wird vor allem die Folge eine Herabsetzung der Intensität von Übergängen an der inneren Potentialwand — und das ist eben eine Hauptursache der Schwierigkeit, höhere Niveaus von $^2\Sigma$ im HCl^+ zu erhalten.

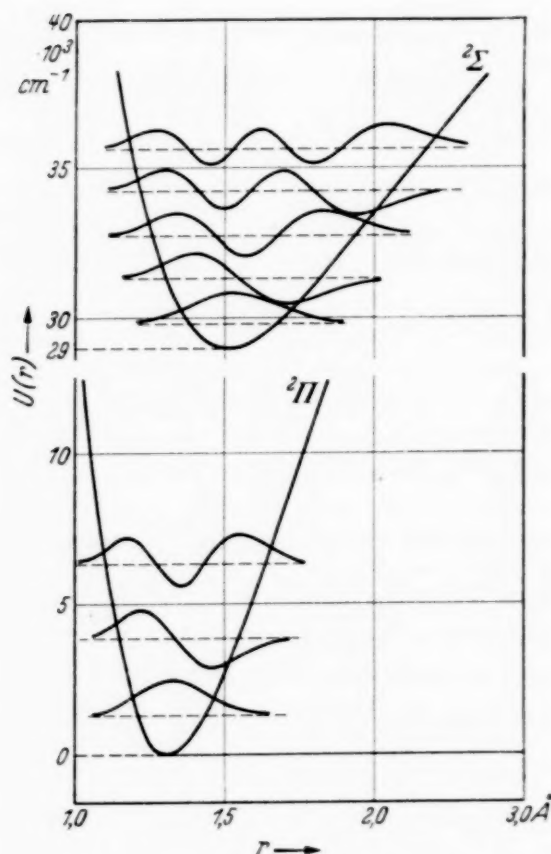


Fig. 3. Die radialen Wellenfunktionen bei HCl^+ .

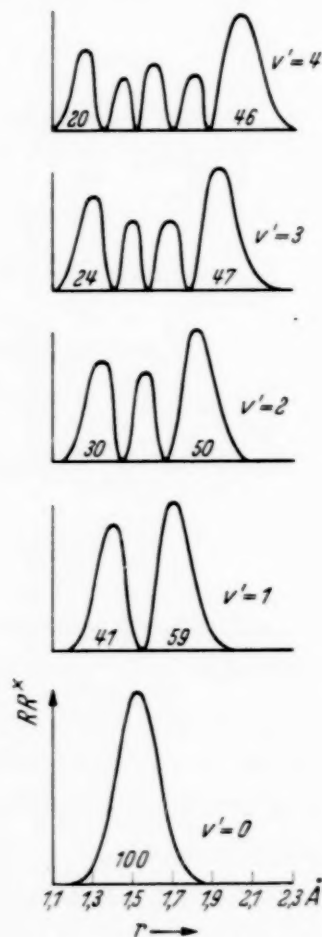


Fig. 4. Die Wellenamplitudenquadrate im $^2\Sigma$ -Term bei HCl^+ .

Mittlere Werte von r und Funktionen von r (z. B. das Trägheitsmoment μr^2) können offenbar aus den Wellenfunktionen leicht erhalten werden. Wichtig ist der Mittelwert \bar{r} von r für $v = 0$, der durch die Gleichung $\bar{r} = \int R(r) r R(r) dr$ berechnet werden kann. Es ist wichtig, sich dieses zu erinnern, wenn man einen aus bandenspektroskopischen Untersuchungen bestimmten r -Wert mit einem auf andere Weise gewonnenen vergleichen will ($[\frac{1}{\bar{r}^2}] \neq \frac{1}{\bar{r}^2}$ usw.).

Die Intensitätsverteilung im Spektrum. Der Verfasser hat viele vergebliche Versuche angestellt, teils um eine 0—2-Bande zu photographieren, teils um höhere Schwingungsniveaus in dem oberen Term zu bekommen, um den eigentümlichen Dissoziationsverlauf dieses Terms bestimmen zu können. Es ist von Interesse zu sehen, ob die Theorie eine Intensitätsverteilung erwarten läßt, die mit der bei den Versuchen gewonnenen Auffassung in Übereinstimmung ist. Wir wollen die Aufgabe noch etwas verallgemeinern und versuchen, mittels der Wellenfunktionen eine Übersicht über die zu erwartende Intensität sämtlicher möglichen Übergänge zwischen den beiden Elektronentermen zu bekommen.

Die Intensität I der Dipolstrahlung eines Moleküls von der Wellenzahl ν ist gegeben durch die Gleichung:

$$I = \frac{64 \pi^4 e}{3 h} \cdot N \cdot \nu^4 \cdot P(J', J'') P(J'', J').$$

Sie ist also erstens proportional der Anzahl N der Moleküle in jeder Volumeneinheit, zweitens der vierten Potenz der Wellenzahl ν und drittens dem Produkt der Matrixelemente P , die nach Kronig¹⁾ sind:

$$P(J', J'') = \sum_s \int \psi_{J'}^* \sum_r e_r \bar{r}_r \psi_{J''} d\tau.$$

Aus diesem Integral kann man wie bekannt in der Hauptsache alle Übergangswahrscheinlichkeiten (und Auswahlregeln) eines Bandenspektrums erhalten. Wenn nur von der Intensität der verschiedenen Banden die Frage ist, kann man unter Voraussetzung der Separierbarkeit der Rotations-, Schwingungs- und Elektronenbewegung schreiben:

$$P = \text{Konst.} \int R_{\nu'} \cdot M(x_1, y_1, z_1, \dots, z_f, r) R_{\nu''} dr.$$

Dies ist, wie Born und Oppenheimer²⁾ zuerst gezeigt haben, die strenge quantenmechanische Fassung des Franck-Condon-Prinzips. Das Übergangsmoment $M(x_1, y_1, z_1, \dots, z_f, r)$, das bei der Integration über die inneren Wellenfunktionen erhalten wurde, enthält r als Parameter. Bei der Berechnung der Matrixelemente P pflegt man M als von r unabhängig anzusehen. Dies ist offenbar besonders dann berechtigt, wenn das Produkt der Wellenfunktionen ein ausgeprägtes Maximum hat. Die P sind dann den Größen $a(\nu', \nu'') = \int R_{\nu'} R_{\nu''} dr$ proportional. Diese, die übrigens in der Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronentermen eine wichtige Rolle spielen,

¹⁾ R. de L. Kronig. Band Spectra and Molecular Structure. Cambridge 1930. — ²⁾ M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

sind die Entwicklungskoeffizienten der einen Reihe von Wellenfunktionen in der anderen. Es gilt, wenn die R reell sind, speziell:

$$\sum_{v'} a^2(v', v'') = 1 \quad \text{und} \quad \sum_{v''} a^2(v', v'') = 1. \quad (5)$$

Wir wollen nun sehen, was wir bei HCl^+ von den drei angegebenen „Intensitätsfaktoren“ sagen können. Was zunächst N betrifft, so ist N durch die Anregungsbedingungen bestimmt; für Banden, die von demselben oberen Schwingungsniveau stammen, ist es aber eine gemeinsame Konstante. r^4 wird dadurch von Einfluß, daß es die Intensität der Übergänge von höheren Niveaus des oberen Terms verstärkt und solche zum höheren

Niveau des unteren Terms schwächt. Ist r_0 die Wellenzahl der 0—0-Bande, so ist

$$r^4 = (r_0 + G'(v') - G'(0) - G''(v'') + G''(0))^4$$

oder in erster Annäherung, da r_0 relativ den Schwingungsenergien groß ist:

$$r^4 = r_0^4 \left(1 + \frac{4}{r_0} [G'(v') - G'(0) - G''(v'') + G''(0)] \right)$$

oder mit Bezeichnungen kürzer:

$$r^4 = r_0^4 [1 + f'(v') - f''(v'')].$$

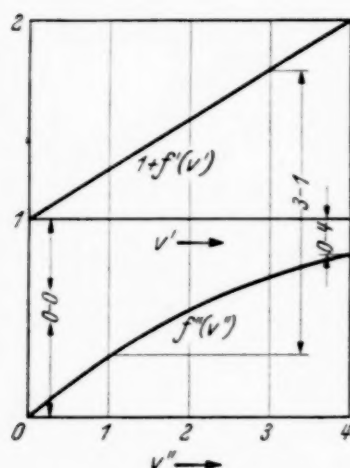


Fig. 5. Einfluß des r^4 -Faktors auf die Intensität.

Der Inhalt dieser Gleichung geht am besten aus der Fig. 5 hervor. Man sieht daraus, daß der Einfluß des r^4 -Faktors bei Hydridspektren wie diesen mit großen ω_e -Werten sehr beträchtlich werden kann; so setzt er in diesem Falle die Intensität der 0—4-Bande relativ der 0—0-Bande auf ein Fünftel herab und erhöht die Intensität der 4—0-Bande relativ der 0—0-Bande auf das Doppelte. — Der dritte Faktor letztens ist, wie gesagt wurde, den Größen $a^2(v', v'')$ proportional. Diese wurden für einige Übergänge durch graphische Integration aus den Wellenfunktionen berechnet (Tabelle 3); Fig. 6 zeigt, daß für einen gewissen r -Wert ein ausgeprägtes Maximum vorhanden ist, wodurch die frühere Annahme betreffs des Übergangsmoments gerechtfertigt wird.

Tabelle 3. $a^2(v', v'')$ -Werte.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4
0	0,29	0,29	0,19	0,09	0,05
1	0,37				
2	0,22				

Nach dieser Tabelle und Fig. 5 wird die Intensität der 0—2-Bande relativ der der 0—0-Bande: $0,22 \cdot 0,46/0,29 = 0,35$. Will man jetzt die Intensität der verschiedenen Linien auf der Platte vergleichen, dann muß noch mit einem vierten Faktor gerechnet werden, der die relativen Intensitätsveränderungen verschiedener Wellenlängen beim Gang des Lichtes durch den Spektralapparat und bei der Registrierung auf der Platte zum Ausdruck bringt. Besonders muß natürlich die Plattenempfindlichkeit berücksichtigt werden. Bei 4300 Å (0—2) ist diese jedenfalls kleiner als bei 3500 Å (0—0) und das Nichtauftreten der 0—2-Bande ist daher verständlich¹⁾. Die ausgeführten Berechnungen von den Intensitäten gelten den ersten Linien einer Rotationsserie. Bei höheren K -Werten müssen andere Wellenfunktionen zugrunde gelegt werden [derartige sind von C. L. Pekeris (l. c.) berechnet]. Qualitativ kann man die Verhältnisse übersehen durch Addition eines Rotationspotentials $\frac{K(K+1)}{r^2}$ zum Grundpotential $U(r)$, wodurch neue Potentialkurven erhalten werden. In unserem Spezialfall rücken die Potentialkurven mit wachsendem J -Wert einander näher und dies bewirkt z. B. eine Schwächung der mittleren und also stärksten Linien der 0—2-Bande.

Für die Bandensequenz $v'' = 0; v' = 0, 1, 2, \dots$ soll nach Gleichung (5) gelten:

$$a^2(0, 0) + a^2(1, 0) + a^2(2, 0) + \dots = 1,$$

oder wenn die in der Tabelle gegebenen Werte der ersten fünf Niveaus eingesetzt werden:

$$0,91 + a^2(5, 0) + \dots = 1.$$

Hieraus sieht man unmittelbar, daß es nicht eintreffen kann, daß die Wellenfunktionen für $v' > 4$ eine zu einer großen Übergangswahrscheinlichkeit führende gute Überlagerung haben. Man kann also für $v' > 4$ nur relativ schwache Banden erwarten.

¹⁾ Die bei der 0—2-Bande verwendete Kathode aus Nickel gab die anderen Banden mit geringerer Intensität als die Kupferkathode.

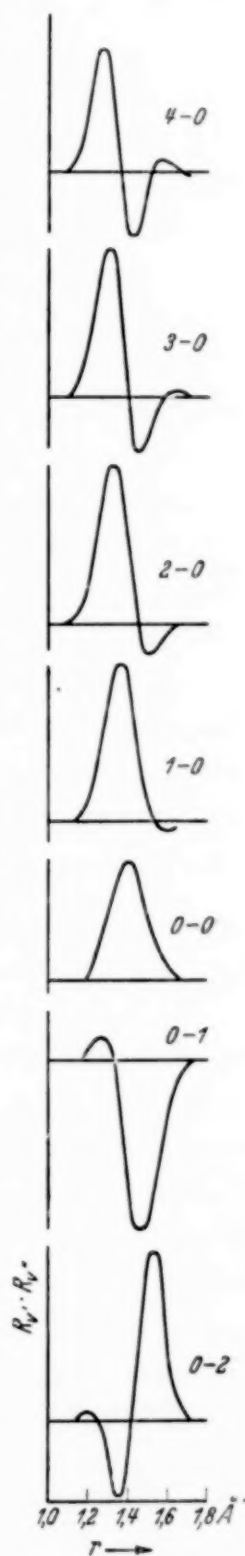


Fig. 6. Zur Berechnung der Entwicklungskoeffizienten.

Es sei bemerkt, daß Gleichungen der Art (5) es möglich machen, wie im behandelten Falle, Schlüsse über den Verlauf nicht bekannter Wellenfunktionen zu ziehen. Wird z. B. der erste Term in der Summe größer als 0.5, dann sind alle Banden, die zu einem der beiden 0-Niveaus gehören, schwächer als die 0—0-Bande — soweit es auf diesen Faktor ankommt; wir können in der Tat kaum hoffen, eine noch stärkere Bande als die 0—0-Bande zu finden.

Wir wollen in diesem Zusammenhang eine andere Frage etwas erläutern, nämlich die: warum treten nicht Störungen im ${}^2\Sigma$ -Term auf? Dieser Term „taucht“ ja doch im ${}^2\Pi$ -Term hinunter in einen Bereich, wo die Schwingungszustände dieses Terms sehr dicht liegen (Fig. 1). Mit Hilfe der mittels der Wellenfunktionen berechneten Größen $a^2(v', v'')$ kann das Verhalten folgendermaßen gedeutet werden. Die erwähnten Größen sind eben proportional gewissen bei Störungen entscheidenden Integralen¹⁾, deren Größe die Störung mißt. Nun nehmen $a^2(0, v'')$ mit wachsendem v'' nach Tabelle 3 schnell ab und können nach Gleichung (4) nicht für höhere v'' -Werte groß werden.

Aus den Wellenfunktionen kann man offenbar auch Auskunft über die Möglichkeit von Übergängen der Art $v' \rightarrow v''$ mit v' und $v'' \neq 0$ erhalten. Da die Banden keine deutlichen Kanten haben, kann man derartige Banden nicht ohne weiteres beobachten. Wir stehen bis auf weiteres davon ab, diese Verhältnisse zu untersuchen.

Prüfung der Van Vleckschen Theorie der Feinstruktur. Die wesentlichen Züge der quantenmechanischen Theorie der Dublettspektren stammen von Mulliken, Kronig und Van Vleck. In einer bekannten Arbeit des letzteren²⁾ hat diese Theorie ihre tiefgehendste Ausgestaltung erhalten. Wir werden uns daher im folgenden dieser Arbeit nahe anschließen und dort gegebene Formeln verwenden. Die Theorie ist von Mulliken und Christy³⁾ an einer großen Anzahl Moleküle geprüft, und es hat sich dabei herausgestellt, daß die Termdarstellung, die die Termwerte als Funktion der Quantenzahlen gibt, im allgemeinen als richtig angesehen werden kann und daß die Konstanten dieser Termformeln *größenordnungsmäßig* die von der Theorie verlangten sind; Untersuchungen über Störungen haben dasselbe Ergebnis gegeben⁴⁾. Allerdings haben Mulliken und Christy nicht die wahren Werte der theoretischen Konstanten berechnet, sondern oft sehr approximative

1) G. Stenvinkel, Dissertation, Stockholm 1936. — 2) J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929; siehe auch R. de L. Kronig, Bandspektren and Molecular Structure, Cambridge 1930. — 3) R. S. Mulliken u. A. Christy, Phys. Rev. **38**, 87, 1931. — 4) G. Stenvinkel, l. c.

Werte verwendet. Sie vergleichen nämlich durchgehend die spektroskopischen Ergebnisse mit den Werten, die die Theorie für ein *hypothetisches* Molekül gibt, ein Molekül in einem Zustand von „pure precession“ in Van Vlecks Sprache. Die so erhaltenen Werte sind oft wie bei HCl^+ um 50% von den experimentellen verschieden, und man kann daher nicht sagen, ob die vielen Hilfsannahmen der Theorie unrechtmäßig sind oder ob die Diskrepanz nur darauf beruht, daß der Zustand von „pure precession“ schlecht verwirklicht ist. Die Schwierigkeit, eine genaue Prüfung durchzuführen, liegt darin, daß in der Theorie gewisse Matrixelemente auftreten, die für eine Bestimmung recht unzugänglich sind.

Ursprünglich hat man die Spinaufspaltung eines $^2\Sigma$ -Terms als eine Folge des bei Kernrotation entwickelten magnetischen Moments gedeutet¹⁾. Diese Betrachtung gibt eine Aufspaltungskonstante $a'' \approx A \cdot m/\mu$ ($= 0,33$ bei HCl^+) und diese Konstante ist nach Van Vleck zu der Wechselwirkungskonstante a' zu addieren, so daß man hat: $\gamma = a' + a''$. Die ungenaue Kenntnis von a'' bedeutet eine unangenehme Lücke, weil man immer $\gamma = a' + a''$ mißt, aber immer a' nach der Theorie berechnet. Mulliken und Christy haben in ihrer Arbeit angenommen, daß a'' relativ a' vernachlässigt werden kann; sie bemerken, daß dies wahrscheinlich richtig, aber

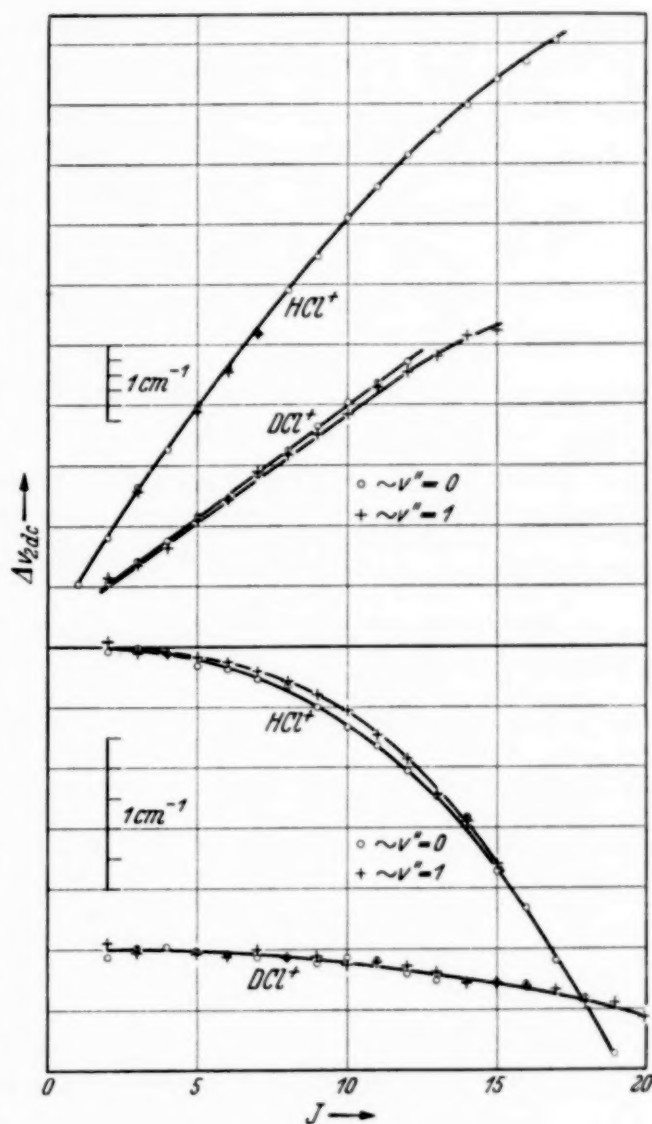


Fig. 7. Die A-Aufspaltung.

¹⁾ F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927; E. Hulthén, ebenda **45**, 331, 1927.
Zeitschrift für Physik. Bd. 106.

schwer genau zu begründen ist. Wir wollen hier die gleiche Annahme machen und als Berechtigung dafür noch anführen, daß man in der obigen rohen Formel wahrscheinlich mit einem viel niedrigeren Wert der Kopplungskonstante rechnen sollte.

Wie Van Vleck auch hervorgehoben hat, sollte man eine ähnliche Korrektur beim 2H -Term anbringen; es ist aber, wie der erwähnte Verfasser betont, ziemlich verständlich, daß diese Korrektur klein würde (wenn man nicht zu nahe Fall b ist), denn weder L noch S haben starke Komponenten in der Rotationsrichtung, sondern nur schwache Komponenten, die durch die Entkopplung durch Rotation entstehen. Wir wollen daher voraussetzen, daß diese Korrektur Null ist.

Beim Spektrum von HCl^+ sind gewisse Umstände für eine eingehende Prüfung der Theorie günstig. Das Molekül befindet sich zwischen dem Fall a und dem Fall b von Hund, nicht so nahe b, daß die Satellit Zweige schwach werden (deren Stärke ist ungefähr dieselbe wie die der Hauptzweige), und nicht so nahe a, daß die A -Aufspaltung im ${}^2H_{3/2}$ unmeßbar wird. Weiter kennt man nur einen ${}^2\Sigma^+$ -Term und einen 2H -Term, und nach dem früher angegebenen Termschema von Mulliken kann man auch nicht erwarten, andere stabile Terme in der Nähe dieser zwei zu haben.

In Mulliken und Christys Formulierung lautet die Van Vlecksche Gleichung des ${}^2\Sigma^+$ -Terms:

$$T = T_0 + 0 + B^* K(K+1) + \frac{1}{2}\gamma [J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)] + \dots \quad (6)$$

und die des 2H -Terms:

$$\begin{aligned} T = T_0 + B_v \{ & (J + \frac{1}{2})^2 - 1 \pm \frac{1}{2} X \} + \frac{1}{2} \{ o + \frac{1}{2} p^* + q^* (J + \frac{1}{2})^2 \} \\ & \pm \frac{1}{2} X^{-1} \{ (2 - Y) (o + \frac{1}{2} p^* + q^*) + (p^* + 2q^*) (J - \frac{1}{2}) (J + \frac{3}{2}) \} \\ & + [\pm] \frac{1}{2} (J + \frac{1}{2}) \{ [\pm 1 + X^{-1} (2 - Y)] (\frac{1}{2} p + q) \\ & + 2 X^{-1} q (J - \frac{1}{2}) (J + \frac{3}{2}) \} + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Wenn zwei Zeichen vorkommen, bezieht sich das obere (+) auf T_2 -Niveaus, das untere (—) auf T_1 -Niveaus, mit der Ausnahme, daß bei eckiger Klammer $[\pm]$ das +-Zeichen zu T_a -Niveaus und das —-Zeichen zu T_c -Niveaus gehört. X ist die positive Wurzel aus $[Y(Y-4) + 4(J + \frac{1}{2})^2]$ mit $Y = A/B_v$, wo A die Kopplungskonstante der Spin-Bahndrehimpulskopplung der Elektronen ist. Betreffe anderer Bezeichnungen, die nicht unten definiert werden, sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

Es ist offenbar möglich, die verwickelte Formel (7) auf die folgende für die Konstantenberechnung geeignete Form zu bringen:

$$T = T'_0 + B_v^* [(J + \frac{1}{2})^2 - 1] \pm f(J) \pm A v_{ac}(J) \quad (8)$$

Tabelle 4. Die A -Aufspaltung in 2H , HCl^+ .

J	$-A v_{1dc}, v''=0$	$A v_{2dc}, v''=0$	$-A v_{1dc}, v''=1$	$A v_{2dc}, v''=1$
1		0,84		
2	0,03	1,46	— 0,04	(1,91)
3	0,01	2,06	0,04	2,07
4	0,04	2,58	0,03	
5	0,13	3,17	0,06	3,10
6	0,15	3,68	0,10	3,64
7	0,21	4,16	0,16	4,17
8	0,25	4,70	0,23	
9	0,40	5,17	0,31	
10	0,53	5,67	0,41	
11	0,65	6,07	0,58	
12	0,82	6,46	0,74	
13	0,99	6,85	0,98	
14	1,14	7,16	1,17	
15	1,48	7,53	1,42	
16	1,72	7,77		
17	2,06	8,06		
18	2,30			
19	2,68			

Tabelle 5. Die A -Aufspaltung in 2H , DCl^+ .

J	$-A v_{1dc}, v''=0$	$A v_{2dc}, v''=0$	$-A v_{1dc}, v''=1$	$A v_{2dc}, v''=1$
1		0,84		
2	0,05	1,11	— 0,04	0,93
3	— 0,01	1,40	0,02	1,07
4	— 0,02	1,70	0,07 \ddot{u}	1,33
5	0,00	1,95	0,02	1,66
6	0,03	2,27	0,04	1,97
7	0,05	2,60	0,00	2,32
8	0,05	2,92	0,05 \ddot{u}	2,55
9	0,09	3,22	0,04	2,82
10	0,05	3,48	0,10	3,09
11	0,06	3,76	0,08	3,42
12	0,15		0,11	3,65
13	0,20		0,14	3,85
14	0,20		0,21	4,13
15	0,21		0,23	4,18
16	0,22		0,27	
17			0,34	
18			0,33	
19			0,43	

Tabelle 6. Gemessene Werte von γ , p und q .

	γ		p		q	
	HCl^+	DCl^+	HCl^+	DCl^+	HCl^+	DCl^+
$v=0$	0,591	0,304	0,599	0,317	— 0,013	— 0,001
$v=1$	0,583	0,303	0,60	0,317	— 0,013	— 0,001
$v=2$	0,576					
$v=3$	0,569					

und dies ohne irgendeinen Term zu vernachlässigen. Dabei ist:

$$f(J) = \frac{1}{2} X B_v + \frac{1}{2} X^{-1} \left\{ (2 - Y) \left(o + \frac{1}{2} p^* + q^* \right) + (p^* + 2 q^*) \left(J - \frac{1}{2} \right) \left(J + \frac{3}{2} \right) \right\} \quad (9)$$

$$\Delta v_{2dc}(J) = (J + \frac{1}{2}) \left\{ [1 + X^{-1}(2 - Y)] (\frac{1}{2} p + q) + 2 X^{-1} q (J - \frac{1}{2}) (J + \frac{3}{2}) \right\} \quad (10)$$

$$\Delta v_{1dc}(J) = (J + \frac{1}{2}) \left\{ [-1 + X^{-1}(2 - Y)] (\frac{1}{2} p + q) + 2 X^{-1} q (J - \frac{1}{2}) (J + \frac{3}{2}) \right\}. \quad (11)$$

Unter Ausnutzung der in (8) auftretenden Symmetrie sind die in einer früheren Arbeit gegebenen Rotationskonstanten berechnet. Die Größen Δv_{2dc} und Δv_{1dc} sind die A -Aufspaltungen in $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$. In den Tabellen 4 und 5 sind die experimentell gefundenen Werte dieser Aufspaltungen aufgeführt und in der Fig. 7 (S. 189) sind sie graphisch dargestellt.

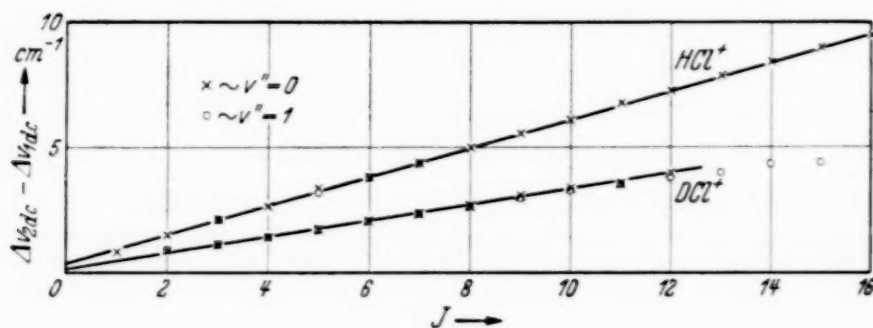


Fig. 8. Zur Berechnung von p und q .

Die experimentellen Werte von γ , p und q . Die Spinaufspaltung in $^2\Sigma$ zeigte sich mit γ genau linear für nicht zu hohe J -Werte, und es genügt daher, die erhaltenen γ -Werte zu geben (Tabelle 6).

Für die Berechnung von p und q aus den Messungen kann, wie Mulliken und Christy hervorgehoben haben, die Differenz

$$\Delta v(J)_{2dc} - \Delta v(J)_{1dc} = (p + 2q) \left(J + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

verwendet werden. Nach Fig. 8 ist diese Differenz mit $J + \frac{1}{2}$ linear, und die Summe $p + 2q$ konnte daher aus der Kurve erhalten werden. Dann wurde q aus der Formel (11) berechnet. Wenn man nun die Werte q_H und q_D für Hydrid bzw. Deutrid vergleicht (Tabelle 6), so sollte man den Zusammenhang $q_D = \varrho^4 \cdot q_H$, d. h. $q_D = \frac{1}{4} q_H$ erwarten. Diese Gleichung ist aber nicht erfüllt. Wahrscheinlich hängt das damit zusammen, daß der Koeffizient q bei DCl^+ äußerst klein ist, wodurch er mit anderen vernachlässigten Koeffizienten der approximativen Formel vermischt wird. Es scheint daher besser zu sein, beim Bedarf bis auf weiteres die durch die Annahme von „pure precession“ erhaltenen Werte dieser kleinen Korrektursterme zu verwenden.

Die theoretischen Werte von γ und p . Bei HCl^+ und DCl^+ hat man, wie früher hervorgehoben wurde, nur einen $^2\Sigma^+$ -Term, der mit einem $^2\Pi$ -Term in Wechselwirkung steht. Nach der Theorie tritt die Wechselwirkung nur zwischen Zuständen mit demselben J -Wert auf. In dem Maße, wie man die Matrixelemente $L_y(nv, nv')$, die von den inneren Wellenfunktionen bestimmt sind, aber auch r als Parameter enthalten, als von r unabhängig ansehen kann, verschwindet die Einwirkung der verschiedenen Schwingungsniveaus desselben Elektronenterms aufeinander wegen der Orthogonalität der radialen Wellenfunktionen (eine Einwirkung könnte für verschiedene σ -Werte eintreten). Es ist deutlich, daß diese Einwirkung immer klein sein muß, denn man hat ja mit Integralen zu tun, die denen, die bei Intensitätsberechnungen in Rotationsschwingungsspektren vorkommen, sehr analog sind. Wir brauchen daher nur die Wechselwirkung der Schwingungsniveaus, die zu verschiedenen Elektronentermen gehören, zu berücksichtigen.

Im folgenden wollen wir vor allem $\gamma = \gamma(0)$ für $v' = 0$ mit $p = p(0)$ für $v'' = 0$ vergleichen, und diese Wahl von Niveaus ist wichtig für die Durchführbarkeit der Rechnungen. Unter Berücksichtigung des oben Gesagten wird dann aus den allgemeinen Formeln von Van Vleck erhalten:

$$\gamma(0) = 8 \left[\frac{A L_y(0, 0) B L_y'(0, 0)}{h \nu(0, 0)} + \frac{A L_y(0, 1) B L_y'(0, 1)}{h \nu(0, 1)} + \dots \right], \quad (12)$$

$$p(0) = 8 \left[\frac{A L_y(0, 0) B L_y'(0, 0)}{h \nu(0, 0)} + \frac{A L_y(1, 0) B L_y'(1, 0)}{h \nu(1, 0)} + \dots \right]. \quad (13)$$

Hier sind die Matrixelemente aus dem Integral:

$$B L_y(v', v'') = \int R_{v'}(r) \left[L_y(\Pi, \Sigma) \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \right] R_{v''}(r) dr$$

und einem analogen für $A L_y$ zu berechnen; die Elemente $B L_y'(v', v'')$ und $A L_y'$ erhält man aus denselben Integralen mit $L_y(\Sigma, \Pi)$ statt $L_y(\Pi, \Sigma)$. Es ist wichtig, zu beachten, daß die Formeln (12) und (13) den ersten Term gemeinsam haben. Ist dieser relativ zu den anderen groß, was der Fall ist, wenn die Intensität der 0—0-Bande relativ zur Intensität anderer Banden groß ist (gleiche oder nahe gleiche Kernabstände), dann ist $\gamma(0) = p(0)$. So einfach sind die Verhältnisse jedoch hier nicht, denn die Kernabstände sind recht verschieden (1,3 bzw. 1,5 Å). Die Matrixelemente $B L_y(\Sigma, \Pi)$ und $A L_y(\Sigma, \Pi)$ sind aus den inneren Wellenfunktionen (mit r als Parameter) zu berechnen; wie bei Atomen sind aber diese Funktionen fast ganz unbekannt. Da aber der erste Term der Formeln gemeinsam ist, sollte es für

einen Vergleich genügen, die Veränderung dieser Elemente mit r zu kennen. Da wir, wie sich zeigen wird, durch die Wahl von $v' = 0$ und $v'' = 0$ nur mit kleinen Veränderungen von r zu rechnen haben, wollen wir die Annahme machen, daß diese Elemente als von r unabhängig betrachtet werden können.

Die Integrale $a(v', v'') = \int R_{v'}(r) R_{v''}(r) dr$ sind für die fraglichen Niveaus schon berechnet worden. Wie die Fig. 6 zeigt, hat die Funktion $R_{v'} \cdot R_{v''}$ ein ausgeprägtes Maximum bei einem r -Wert, das sich mit v' und v'' schwach verändert; wir bezeichnen diese r -Werte mit $r(0, 0)$, $r(1, 0)$ usw., und können dann, wie Van Vleck hervorgehoben hat, den Faktor $h^2/8\pi^2\mu r^2$ außerhalb des Integrals $BL_y(v', v'')$ nehmen und bei $r(0, 0)$, $r(1, 0)$ usw. berechnen¹⁾. Dies ergibt:

$$\gamma(0) = \frac{h^2 A L_y L'_y}{\pi^2 \mu r^2(0, 0) h v(0, 0)} \left[a^2(0, 0) + a^2(0, 1) \frac{r^2(0, 0) h v(0, 0)}{r^2(0, 1) h v(0, 1)} + \dots \right], \quad (14)$$

$$p(0) = \frac{h^2 A L_y L'_y}{\pi^2 \mu r^2(0, 0) h v(0, 0)} \left[a^2(0, 0) + a^2(1, 0) \frac{r^2(0, 0) h v(0, 0)}{r^2(1, 0) h v(1, 0)} + \dots \right]. \quad (15)$$

Mit Hilfe der bekannten Werte von $a(v', v'')$ und $R(r)$ (siehe Tabelle 3 und Fig. 6) können die eckigen Klammern auf einige Prozent berechnet werden. Es ergaben sich die Werte 1,04 bzw. 0,97. Wir haben daher nach der Theorie: $\gamma(0)/p(0) = 1,04/0,97$. Es ist schwer, die Rechnungen genauer durchzuführen, aber es ist auch im allgemeinen nicht möglich, die Aufspaltungen viel genauer zu messen. Nach den Messungen ist $\gamma(0)/p(0) = 0,591/0,599$. Sowohl theoretisch wie experimentell ist also die Relation

$$\gamma(0) \sim p(0) \quad (16)$$

gut erfüllt.

Betreffs der Größen L_y und A wurde gesagt, daß man bei ihnen keine größeren Veränderungen mit r erwarten kann. Es scheint am wahrscheinlichsten, daß $AL_y L'_y$ mit wachsendem r abnimmt, denn der Zustand von „pure precession“ ist bei kleinen Kernabständen besser verwirklicht und gibt andererseits den genannten Größen zu große Werte. Ein solches Verhalten könnte nur die Übereinstimmung verbessern.

Da HCl^+ betreffs der relativen Lage der Potentialkurven einen recht allgemeinen Fall darstellt, kann man erwarten, daß die obige Gleichung auch in anderen Fällen einigermaßen erfüllt ist, wenn nur zwei Terme miteinander in Wechselwirkung stehen. Die Tabelle 7 zeigt, daß dies in der Tat

¹⁾ Es sei bemerkt, daß es möglich ist, hier genauer zu rechnen.

auch der Fall ist. Die Hauptursache der Übereinstimmung ist nach (14) und (15), daß $r(0, 1)$, $r(1, 0)$ usw. nicht viel von $r(0, 0)$ verschieden sind. Überhaupt sei auf die erwähnten Gleichungen hingewiesen für weitere Diskussionen bei anderen Lagen der Terme. — Genauere Rechnungen auf diesem Gebiete dürften erst möglich sein, nachdem die Genauigkeit der Wellenfunktionen besser untersucht worden ist. Da die vom Verfasser berechneten Wellenfunktionen nur für die ersten K -Werte richtig sind, wird eine weitere Voraussetzung für höhere Genauigkeit, daß die Veränderung der Wellenfunktionen mit K berücksichtigt wird. Diese Veränderung in Form (und Lage) ist, wie man aus der Störungsrechnung unmittelbar ersieht, $K(K+1)$ ungefähr proportional und wächst somit schnell mit K . Es ist wahrscheinlich, daß die verursachten Veränderungen der Aufspaltungskonstanten bei höheren J -Werten beträchtlich werden, so daß sie mit den von Mulliken und Christy wegen der Verschiebung des B -Wertes eingeführten Korrekturen vergleichbar werden.

Tabelle 7.

Molekül	$\gamma(0)$	$p(0)$	Molekül	$\gamma(0)$	$p(0)$
HCl ⁺	0,59	0,60	OH	0,22	0,23
DCI ⁺	0,30	0,32	ZnH ¹⁾	0,25	0,27
HBr ⁺	2,03	2,08	CdH ¹⁾	0,63	0,65

Zusammenfassend kann also gesagt werden: Für HCl⁺ hat die Untersuchung die Theorie bestätigt. Es hat sich weiter gezeigt, daß man für zwei Terme, die miteinander in Wechselwirkung stehen, erwarten soll, daß die Gleichung $\gamma(0) = p(0)$ gut erfüllt ist, auch wenn sich das Molekül nicht in einem Zustand von „pure precession“ befindet (und „pure precession“ liegt ja niemals vor); es wird vorausgesetzt, daß der Abstand hr der Terme nicht zu klein ist, eine Bedingung, die immer erfüllt ist, wenn γ und p aus einer 0—0-Bande bestimmt sind. Für Moleküle, deren Kopplungskonstante A relativ B nicht zu klein ist, gilt daher offenbar: Für 0-Niveaus ist die Spinaufspaltung in dem $^2\Sigma$ -Term gleich oder nahe gleich der Summe der numerischen Werte der beiden A -Aufspaltungen in dem 2H -Term. In diesem Satz tritt die Richtigkeit des Grundgedankens der Theorie der Wechselwirkung deutlich hervor.

Die beiden Größen $\gamma(0)$ und $p(0)$ sind offenbar für die Untersuchung von Wechselwirkungen viel genauer als die entsprechenden unter Annahme

¹⁾ Der 2H -Term ist jedoch hier von einem $^2\Sigma$ -+Term mit viel größerem Kernabstand schwach gestört.

von „pure precession“ berechneten Größen, bei denen man nichts von dem Grade von „pure precession“ weiß. Wir können schließen: Ist die Gleichung $\gamma(0) = p(0)$ erfüllt, dann liegt in der Nähe des $^2\Sigma^+$ -Terms kein $^2\Pi$ -Term mit angenähert demselben Kernabstand. Und umgekehrt, ist die Gleichung schlecht erfüllt, dann kann man erwarten, daß andere Terme vorhanden sind. Ein $^2\Sigma^+$ -Term z. B. spiegelt daher in seinen Aufspaltungen alle $^2\Pi$ -Terme. Durch solche Beziehungen wie (16) kann man somit in ein paar Termen eines Moleküls alle anderen Terme (von nicht allzu verschiedenen Kernabständen) erkennen und damit auf neue Terme schließen, die man sonst vielleicht wegen ungünstiger Anregungsbedingungen und Übergangswahrscheinlichkeiten oder wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht finden kann.

In dem Maße als Gleichung (16) sowohl experimentell wie theoretisch erfüllt ist, ist für die Übereinstimmung von Theorie und Experiment erforderlich, daß die Größe a'' , die ein Term von γ ist, klein ist.

Untersuchung von $f(J)$ und Berechnung der Kopplungskonstante A .

Nach Gleichung (9) ist:

$$2f(J) = B_v \cdot X + X^{-1} [(2 - Y)(o + \frac{1}{2}p + q) + (p + 2q)(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})].$$

p^* ist nämlich gleich p und q^* gleich q , da es keine Σ^- -Terme gibt. Der erste Term $B_v \cdot X$, der eben der bekannte Ausdruck von Hill und Van Vleck für die Verzerrung des Spinmultipletts durch Rotation ist, ist weitaus der größte. Werden die anderen Terme zuerst vernachlässigt, wird

$$2f(J) = \sqrt{A(A - 4B_v^{\text{rot}}) + 4B_v^{\text{rot}}(J + \frac{1}{2})^2}.$$

Um die Dehnung des Moleküls zu berücksichtigen, ist hier nach Mulliken und Christy B_v mit $B_v^{\text{rot}} = B_v + 2D_v(J + \frac{1}{2})^2$ ersetzt. $f(J)$ wurde aus den Bandenlinien mittels Gleichungen der Typus

$$Q_1(J) - Q_2(J) + {}^RQ_{21}(J) - {}^PQ_{12}(J) = 4f(J)$$

berechnet; in erster Linie wurden Q -Linien verwendet wegen ihrer besseren Intensität. Quadrierung ergibt:

$$2f(J)^2 = (A^2 - 4AB_v) + (4B_v - 8AD_v)(J + \frac{1}{2})^2 + 8D_v(J + \frac{1}{2})^4,$$

also eine bei nicht zu großen J in $(J + \frac{1}{2})^2$ lineare Gleichung, aus deren graphischer Darstellung (Fig. 9) A leicht erhalten werden kann (Tabelle 8). Es sei bemerkt, daß die Abweichung der experimentellen Kurve von einer Geraden nicht durch Berücksichtigung von D_v erklärt werden kann (D_v ist numerisch zu klein).

Mit Hilfe der so erhaltenen A -Werte und der früher berechneten Werte von p und q sind wir in der Lage, die vernachlässigten Korrekturterme von $f(J)$ zu bestimmen. Es stellt sich aber dabei heraus, daß der Term o überwiegend wird und gleichzeitig, daß man ihn nicht mit gewünschter Genauigkeit abschätzen kann. Man hat nämlich $o = \frac{|A L_y|^2}{h \nu}$, wo jedoch A kein Diagonalelement ist, sondern auch von der inneren Wellenfunktion

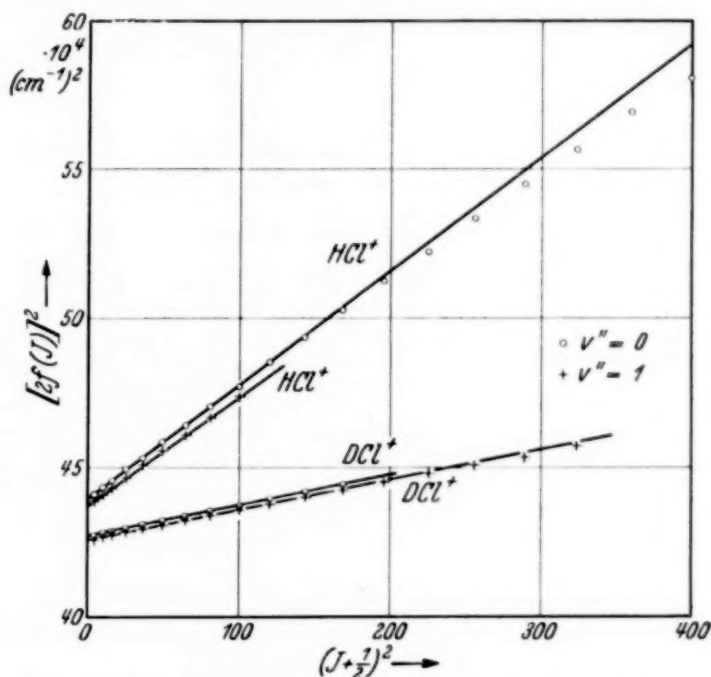


Fig. 9. Zur Berechnung der Kopplungskonstante A .

des $^2\Sigma$ -Terms abhängt. Soviel kann jedoch gesagt werden, daß o den ungefähren Wert von -5 cm^{-1} haben dürfte und also recht groß sein kann. Wird mit dem angeführten Wert gerechnet, erhält man $A = 649 \text{ cm}^{-1}$. Ob die nach der Tabelle eintretenden Differenzen in A für verschiedene v'' -Werte und der auch vorhandene Isotopieeffekt in A reell sind, also auch vorhanden sind, wenn mit der genaueren Formel gerechnet wird, kann offenbar nicht festgestellt werden.

Tabelle 8. A -Werte, unverbessert.

	HCl ⁺	DCl ⁺		HCl ⁺	DCl ⁺
$v'' = 0$	-643,44	-643,19	$v'' = 1$	-642,83	-642,96

Wir bemerken aber, daß es mit Kenntnis von den radialen Wellenfunktionen möglich ist, den Einfluß des Nenners $h\nu$ abzuschätzen; bleibt

danach ein Isotopieeffekt in $f(J)$ übrig, so ist dieser hauptsächlich als ein *Elektronenisotopieeffekt* zu deuten (gibt es einen Elektronenisotopieeffekt in den inneren Wellenfunktionen, so soll dieser auf A und L_y Einfluß haben).

Der Wasserstoffisotopieeffekt. Nach Aston¹⁾ gibt die Massenspektroskopie die folgenden Atomgewichte:

$$H = 1,00812 \pm 0,00004,$$

$$D = 2,01471 \pm 0,00007,$$

$$Cl^{35} = 34,9800 \pm 0,0008,$$

$$Cl^{37} = 36,9775 \pm 0,0008.$$

Für Cl^{35} findet man hieraus: $\mu/\mu^i = \underline{q^2 = 0,51438}$.

Bei dieser Berechnung ist also angenommen, daß an das Proton ein Elektron gebunden ist. Nimmt man statt dessen an, daß bei den Rechnungen nur das Proton zu berücksichtigen ist, dann wird $\underline{q^2 = 0,51424}$.

Rotations- und Schwingungsisotopie. Im oberen Term sind vier Niveaus vom Hydrid und zwei vom Deutrid gemessen, im unteren zwei von jedem. Die Berechnung muß auf die Theorie des rotierenden anharmonischen Oszillators gegründet werden. Wir werden die Formeln von Dunham²⁾ verwenden und verweisen betreffs Bezeichnungen auf seine Arbeit. Dann ist:

$$Y_{ij}^i/Y_{ij} = (\mu/\mu^i)^{(j/2+j)} [1 + (\beta_{ij} B_e^2/\alpha_{ij} \omega_e^2) ((\mu - \mu_i)/\mu_i)]. \quad (17)$$

Wird der zweite Term in der Klammer vernachlässigt, ergibt sich die Grundformel der Theorie von Kemple, die aus der Bohrschen Theorie entwickelt wurde und oft als „einfache Isotopentheorie“ bezeichnet wird. Für den $^2\Sigma$ -Term gilt sowohl empirisch wie experimentell:

$$B_v = B_e^* - \alpha_e (v + \frac{1}{2}) + \gamma_e (v + \frac{1}{2})^2 - \delta_e (v + \frac{1}{2})^3$$

bzw.

$$B_v^i = B_e^{*i} - \alpha_e^i (v + \frac{1}{2}) + \gamma_e^i (v + \frac{1}{2})^2 - \delta_e^i (v + \frac{1}{2})^3.$$

Die Konstanten B_e , α_e , γ_e und δ_e sind vom Verfasser³⁾ früher berechnet. Mittels der Formel (17) wurden die kleinen Korrektursterme γ_e^i und δ_e^i berechnet und aus den gefundenen B_0^i - und B_1^i -Werten konnte dann B_e^{*i} erhalten werden. Es ergab sich $B_e^{*i} = 3,8587$. Wir haben mit Absicht eben die B_e^* -Werte berechnet, um die verschiedenen Korrekturen nach Van Vleck⁴⁾ systematisch anbringen zu können. Nach Van Vleck ist

¹⁾ F. W. Aston, Nature **137**, 357, 1935; **138**, 1094, 1936. — ²⁾ J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721, 1932. — ³⁾ F. Norling, ZS. f. Phys. **104**, 638, 1937. — ⁴⁾ J. H. Van Vleck, Journ. Chem. Phys. **4**, 327, 1936.

$B_e^* = B_e (1 + \gamma_a + \gamma_b + \gamma_c + \gamma_d)$, wo die γ kleine Korrektionssterne sind, die die Anharmonizität, die Kopplung zwischen Schwingung und Elektronenbewegung, die Wechselwirkung der Elektronenterme mit verschiedenem A bzw. Wechselwirkung von Elektronentermen mit demselben A berücksichtigen. Die für die Berechnung von γ_a nötigen Dunham-Koeffizienten $a_1, a_2 \dots$ wurden aus der früher berechneten Potentialfunktion von Morse durch Serienentwicklung bestimmt. Es ist von Interesse, die Größe der verschiedenen Korrekturen zu überblicken. Werden die im q^2 -Wert verursachten Korrektionssterne mit g_a, g_b, g_c bzw. g_d bezeichnet, so ergibt sich: $g_a = -1,6 \cdot 10^{-4}$, $g_b = 0,5 \cdot 10^{-4}$, $g_c = 3,9 \cdot 10^{-4}$, $g_d = 0$. Nun ist $B_e^{*i}/B_e^* = 0,51397$, also wird

$$\underline{q^2 = 0,51425}$$

in guter Übereinstimmung mit dem massenspektroskopischen Wert.

Es ist nicht möglich, die anderen experimentellen Ergebnisse für genaue Berechnungen zu verwenden, ehe höhere Schwingungsniveaus gemessen sind. Unter Verwendung der früher erwähnten approximativen Theorie kann jedoch gezeigt werden, daß sie annähernd richtige Werte geben. Durch Interpolation findet man so aus den $G(v)$ -Werten des $^2\Sigma$ -Terms: $q^2 = 0,5146$ und aus den B_v -Werten des $^2\Pi$ -Terms $q^2 = 0,5144$. Durch analoge Rechnungen ergab übrigens diese Theorie aus den B_v -Werten des $^2\Sigma$ -Terms: $q^2 = 0,5141$ für $v^i = 0$ und $q^2 = 0,5143$ für $v^i = 1$.

Elektronenisotopie. Unter Verwendung gut gemessener Q -Linien ergaben die früher mitgeteilten Rotations- und Schwingungsformeln:

$$r_e(\text{HCl}^+) = 28637,2; r_e(\text{DCl}^+) = 28630,9.$$

Es tritt also ein Isotopieeffekt von $6,3 \text{ cm}^{-1}$ auf. Vor allem sind hier folgende Korrekturen¹⁾ zu berücksichtigen:

1. Die anharmonische Korrektion

$$Y_{00} = (B_e/8) (3 a_2 - 7 a_1/4)$$

wird sehr klein.

2. Die Größen $P_{nn} = B_e [L(L+1) - J^2]$.

Diese werden:

$$\text{HCl}^+, ^2\Sigma: 15,0; ^2\Pi: 10,0,$$

$$\text{DCl}^+, ^2\Sigma: 7,7; ^2\Pi: 5,1,$$

und setzen den angegebenen Wert auf 3,9 herab.

¹⁾ Siehe J. H. Van Vleck, Journ. Chem. Phys. 4, 327, 1936.

$$3. S_{nn} \text{ und } Q_{nn}. S_{nn} = (m/M_{1+2}) T \text{ mit} \\ T = -E_n - r \partial E_n / \partial r.$$

Wegen der Kleinheit der Massen von H und D relativ Cl, zeigt sich, daß diese Korrektur klein wird.

$$Q_{nn} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \int \cdots \int \left| \frac{\partial \Phi_n}{\partial r} \right|^2 dV$$

ist in diesem Falle schwer zu berechnen, weil die inneren Wellenfunktionen Φ_n unbekannt sind.

4. Zu diesen Korrekturen kommen noch Korrekturen, die in der Dublettstruktur ihre Ursache haben [vgl. die Formeln (6) und (7)]:

$$^2H: \frac{1}{2} (o + \frac{1}{2} p); \text{ Differenz } \frac{1}{8} \cdot p (HCl^+) \sim 0,1 \text{ cm}^{-1}, \\ ^2\Sigma: 0; \quad \text{Differenz} \sim 0.$$

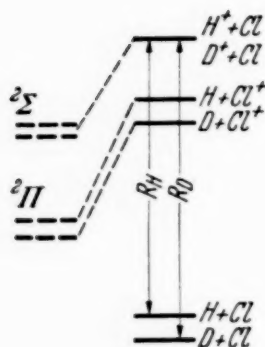


Fig. 10.

Im Gegensatz zum Verhältnis bei neutralen Molekülen hat man hier im ²Σ-Term (siehe die schematische Fig. 10) den Fall, daß die unten ein wenig verschiedenen Potentialkurven für Hydrid und Deutrid mit wachsender Energie sich einander nähern, um bei der Dissoziationsgrenze zusammenzufallen; bei neutralen Molekülen und bei dem ²H-Term dieses Spektrums ist der Unterschied an der Dissoziationsgrenze bekanntlich $= R_D - R_H = 29,9 \text{ cm}^{-1}$.

Der Chlorisotopieffekt. Chlor hat zwei Isotope mit den Massen 34,9800 und 36,9775 und dem Häufigkeitsverhältnis 3,18 : 1 nach Aston¹⁾. Bainbridge²⁾ gibt für die Massen die Werte 34,9796 und 36,9777 an. Die Differenz ist also so klein, daß es hier gleichgültig ist, welche Werte man verwendet. Über ein drittes Chlorisotop Cl³⁹ ist vieles geschrieben³⁾. Dieses Isotop ist aber jedenfalls viel zu schwach, um in unserem Spektrum beobachtet werden zu können. Das relativ günstige Verhältnis der Häufigkeiten der Isotope und deren geringe Anzahl macht dies Spektrum für eine Untersuchung der Isotopieeffekte sehr geeignet — die historische Bedeutung dieses Moleküls für die Isotopenforschung ist wohl übrigens eben durch diese Umstände bedingt. HCl⁺ ist außerdem das leichteste Hydrid mit wohl meßbarem Spektrum von Dublettstruktur und nicht allzu großer Verschiedenheit der Stärke der Isotope. — Fig. 11 zeigt die Isotopenaufspaltung in der 1—0-Bande von HCl⁺.

¹⁾ F. W. Aston, l. c. — ²⁾ K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43**, 378, 1933.
— ³⁾ Literatur siehe H. Kallman u. W. Lasareff, ZS. f. Phys. **80**, 237, 1933.

In Fig. 11 geben die Kurven die berechneten Aufspaltungen für einige Q -Linien, die Punkte die gemessenen Werte an. Bei der Berechnung wurde



Fig. 11. Die Chlorisotopieaufspaltung in der 1-0-Bande von HCl^+ .

durchgehend mit der „einfachen Isotopentheorie“ gerechnet. Von $f(J)$ wurde nur der Hill-Van Vlecksche Term berücksichtigt. Die experimen-

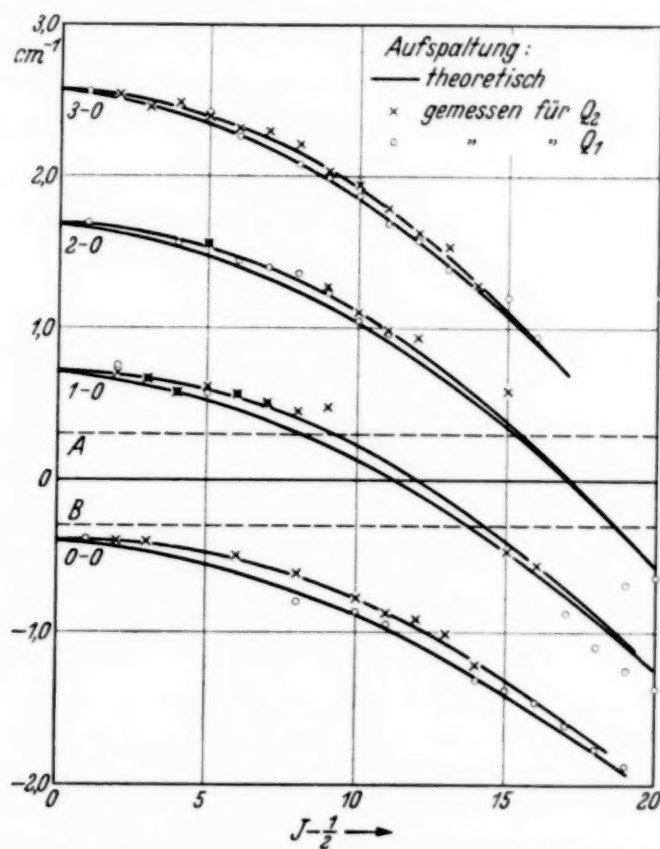


Fig. 12. Chlorisotopieaufspaltungen im Spektrum von HCl^+ .

tellen Werte in der Fig. 12 sind aus zwei gemessenen Linien erhalten und sind daher mit einem Fehler behaftet, der rund $0,02 \text{ cm}^{-1}$ betragen dürfte.

Die Übereinstimmung ist daher ungefähr so gut wie man fordern kann. Für Aufspaltungen, die zwischen den beiden gestrichelten Linien A und B (siehe die Figur) fallen würden, werden die beiden Isotopenlinien überlagert, so daß sich keine Aufspaltung messen läßt.

Eine weitere Prüfung der Formeln kann durch Untersuchung des Isotopieeffekts in $f(J)$ unternommen werden. Diese Untersuchung ist auch deshalb von Interesse, weil sie ohne komplizierte Rechnungen durchgeführt werden kann, denn die experimentellen Werte von $f(J)$ für die verschiedenen Isotope erhält man offenbar sehr einfach aus den Messungen. Bei HCl^+ stimmen die berechneten Werte innerhalb der Meßfehler mit den gemessenen überein. — Daß ein Elektronenisotopieeffekt vorliegt, bedeutet, daß die innere Wellenfunktion für die verschiedenen Isotope verschieden ist. Dies muß eine Veränderung der Kopplungskonstanten A zur Folge haben, und diese Veränderung ΔA dürfte in $f(J)$ hauptsächlich als eine Veränderung der Größenordnung ΔA hervortreten. Im Chlorspektrum sind meines Wissens keine Isotopenverschiebungen oder „größere“ Hyperfeinstrukturaufspaltungen gemessen und hier ist also, wie auch gefunden wurde, keine Veränderung von A zu erwarten. Bemerkenswert ist die hohe Meßgenauigkeit, die hier vorliegt. Sie ist mit derjenigen von Hyperfeinstrukturmessungen vergleichbar. Es wäre daher sehr interessant, bei einem Molekül mit Isotopieverschiebung oder großem Kernmoment $f(J)$ zu untersuchen.

Tabelle 9.

	H	F	Cl	Br	J	HF	HCl	HBr	HJ
Ionisations- potential (Volt)	13,53	18,6 ¹⁾	12,96 ¹⁾	11,80 ¹⁾	10,44 ²⁾	17,9 ³⁾	12,9 ⁴⁾	12,3 ⁴⁾	12,0 ⁴⁾
Dissoziations- energie ¹ Σ (Volt)						6,4 ⁵⁾	4,4 ⁵⁾	3,7 ⁵⁾	3,0 ⁵⁾

¹⁾ R. F. Bacher u. S. Goudsmit, Atomic Energy States, New-York and London 1932. — ²⁾ S. F. Evans, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 428, 1932. — ³⁾ L. A. Turner, Phil. Mag. **48**, 1010, 1924. — ⁴⁾ C. A. Mackay (Phys. Rev. **24**, 319, 1924) gibt die Werte 13,8, 13,2, 12,8 Volt für HCl, HBr bzw. HJ an. Neue Bestimmungen von A. O. Nier u. E. E. Hanson (ebenda **50**, 722, 1936) gaben für HCl $12,9 \pm 0,2$ Volt, also einen um 0,9 Volt niedrigeren Wert als der von Mackay; die wahrscheinlichsten Werte für HBr und HJ sind dann in demselben Maße niedriger. — ⁵⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, IIIc, 1936.

Termschema der ionisierten Halogenwasserstoffe. Es ist von Interesse zu sehen, welches Termschema man für die drei anderen ionisierten Halogenwasserstoffen, HF^+ , HBr^+ und HJ^+ , bekommt unter der Voraussetzung, daß die Dissoziation so geht, wie Mulliken für HCl^+ angegeben hat. Man erhält dadurch eine Auffassung von der möglichen Lage unbekannter Spektren. Leider sind die Angaben der nötigen Dissoziations- und Ionisationsenergien in der Literatur oft unsicher und untereinander verschieden. Das Schema in Fig. 13, das unter Verwendung der wahrscheinlichsten Werte, wie sie in der Tabelle 9 zusammengestellt sind, gezeichnet ist, ist daher nicht in allen Teilen als endgültig zu betrachten. Betreffs des

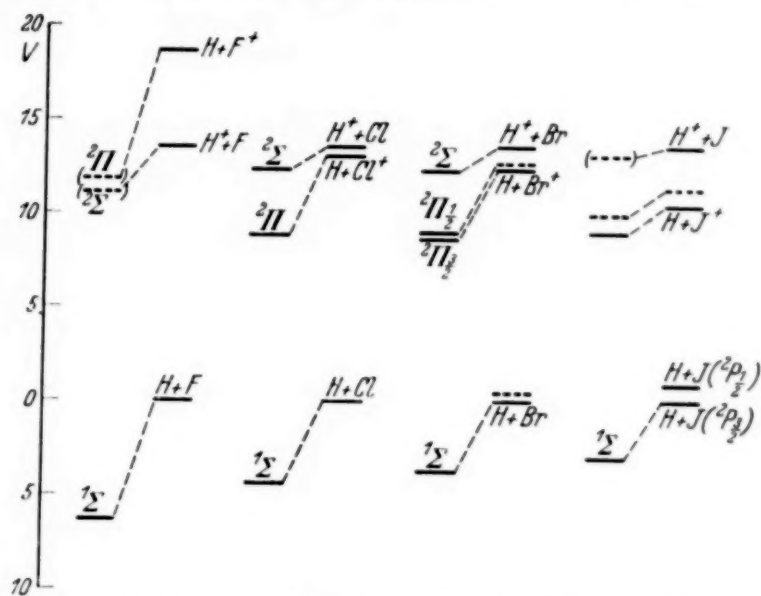


Fig. 13. Termschema der ionisierten Halogenwasserstoffe.

Inhalts dieser Figur sind die Termen von HCl^+ schon besprochen. Ein gemeinsamer Zug der Moleküle ist, daß die Dissoziation des 2Σ -Terms zu H^+ führt, d. h. zu einem Term, der immer 13,53 Volt über dem Energiezustand $\text{H} + \text{M}$ ($\text{M} = \text{F}, \text{Cl}$ usw.) liegt. Die Terme, die mit ausgezogenen Linien gezeichnet sind, müssen als relativ sicher angesehen werden, gestrichelte Linien bedeuten, daß der Termwert nur geschätzt ist; Linien in Klammer schließlich geben nur an, daß ein Term wegen der Systematik in dieser Gegend zu erwarten ist.

Da Br ungefähr dieselbe Ionisationsenergie hat wie Cl kann man ein dem HCl^+ -Spektrum analoges Spektrum von HBr^+ im Ultraviolett erwarten. Dieses Spektrum wurde vom Verfasser¹⁾ gefunden. Dagegen hat der Verfasser keine Spektren von HF^+ und HJ^+ in demselben Wellenlängengebiet finden

¹⁾ F. Norling, ZS. f. Phys. **95**, 179, 1935.

können trotz vieler Aufnahmen unter denselben Bedingungen wie denen, bei welchen die anderen beiden Spektren auftraten. Dieser Umstand wird mindestens was HF^+ betrifft, aus der Figur verständlich. Während man bei den neutralen Hydriden einer Vertikalreihe fast immer Spektren in demselben Wellenlängengebiet findet, kann man dies Verhältnis nicht hier erwarten wegen des bedeutenden Einflusses der Ionisierungsspannung. Bei HF^+ ist es wahrscheinlich, daß man sogar eine Umlagerung der Terme hat und außerdem, daß das Spektrum, wenn es existiert, im Ultrarot und Rot gelegen ist.

Unsere noch unvollständige Kenntnis der Linienspektren der ionisierten Halogenen erschwert eine weitere Besprechung der Terme und Termzuordnungen der ionisierten Halogenwasserstoffe.

Für einige wertvolle Diskussionen sage ich den Herren Prof. E. Hulthén, Prof. W. Gordon und Dr. E. Olsson meinen herzlichsten Dank.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, April 1937.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Zur Vervollständigung des Termschemas von Kohlenoxyd. II ¹⁾).

Von **R. Schmid** und **L. Gerö** in Budapest.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. April 1937.)

Als Fortsetzung einer vorhergehenden Arbeit wird durch eine entsprechende Behandlung der Störungen am $A^1\Pi$ -Zustand die Schwingungs- und Rotations-systematik von zwei weiteren störenden Termen, nämlich von $e^3\Sigma^-$ und $I^1\Sigma^-$ aufgestellt. Die Konvergenzstelle von $e^3\Sigma^-$ liegt bei 89620 cm^{-1} und kann mit der Atomtermkombination $C(^3P) + O(^1S)$ identifiziert werden. Die $I^1\Sigma^-$ -Terme konvergieren zu $10,1\text{ Volt}$, wo entsprechend der Deutung: $CO + 6,89\text{ Volt} \rightarrow C(^3P) + O(^3P)$, die Atomtermkombination $C(^1D) + O(^1D)$ liegt. Die Zuordnung anderer Dissoziationsprodukte zu dieser Konvergenzstelle ist unmöglich. — Eine Störung am $a^3\Pi$ — ($v = 4$)-Zustand läßt die in der vorhergehenden Arbeit mitgeteilte Schwingungstermfolge von $a'^3\Sigma^+$ noch um zwei Terme ergänzen. — Das angebliche „ K “-Niveau im CO — da die Beobachtung der „Kaplanschen starken Bande bei 2575 Å “ an einer Überlagerung des CO-Spektrums mit der 0,0-Bande des $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ CS-Systems beruht — scheint keine Realität zu besitzen.

Schwingungsterme und Rotationskonstanten des $e^3\Sigma^-$ -Zustandes. Die ersten Angaben über einen $^3\Sigma^-$ -Term im CO stammen von Coster und Brons ²⁾, die drei Störungen am Endzustand der Ängströmbanden (0, 0), (0, 2) und (0, 4) einer Überkreuzung von $A^1\Pi$ mit einem $e^3\Sigma^-$ -Term zuschrieben. Weitere ähnliche Störungen wurden dann von Gerö ³⁾ festgestellt. Fig. 2a der letztgenannten Arbeit zeigt eine regelmäßige Verteilung der $^3\Sigma^-$ -Störungen am $A^1\Pi$ -Schwingungssystem. Wie schon Coster und Brons zeigten, läßt sich auch die Rotationskonstante des störenden $^3\Sigma^-$ -Termes aus der Lage der drei Überschneidungen (zwei P - bzw. R - und eine Q -Störung in den $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ -Banden) mit ziemlich guter Näherung berechnen. Tabelle 1 enthält die in dieser Weise ermittelten B -Konstanten der störenden $e^3\Sigma^-$ -Terme mit Angaben der Störungsstellen. Mit Hilfe dieser Rotationskonstanten und der Rotationsquantenzahl der Überkreuzungsstelle der mittleren $^3\Sigma^-$ -Komponenten ist es möglich, auch die Nullstellen der störenden Terme zu berechnen. Diese sind in der

¹⁾ Vgl. ZS. f. Phys. **105**, 36, 1937; zitiert im folgenden als I. — ²⁾ D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 634, 1934. — ³⁾ L. Gerö, ZS. f. Phys. **99**, 52, 1936; **100**, 374, 1936.

Tabelle 1 mit aufgenommen worden. Trägt man nun die Rotationskonstanten, ferner die Lage der Schwingungsterme des $e^3\Sigma^-$ -Zustandes als Funktion einer willkürlichen Schwingungsquantenzahl $x + v$ auf, so ergibt sich ein befriedigend regelmäßiger Gang der $B(v)$ - bzw. $G(v)$ -Werte, wie man sich auf Grund von Fig. 1 und 2 überzeugen kann.

Tabelle 1.

v_A	v_e	J_1	J_2	J_3	B_v	$e^3\Sigma^-(v)$
0	x	9,3	12,3	16,4	1,24	64 802
2	$x + 3$	25,2	28,4	32,2	1,22	67 968
4	$x + 6$	34	37	40	1,17	70 950
5	$x + 8$	50	53	56	1,13	72 794
6	$x + 9$	41	44	47	1,12	73 777
7	$x + 10$	26	29	32	1,12	74 673
10	$x + 14$	15,5	18	21	1,06	78 112

Nachdem schon für den $a'^3\Sigma^+$ -Zustand, der ungefähr in der gleichen Höhe verläuft und an dem $A^1\Pi$ -Zustand ebenfalls Störungen verursacht, die mit den von $e^3\Sigma^-$ verursachten abwechselnd vorkommen, eine Kon-

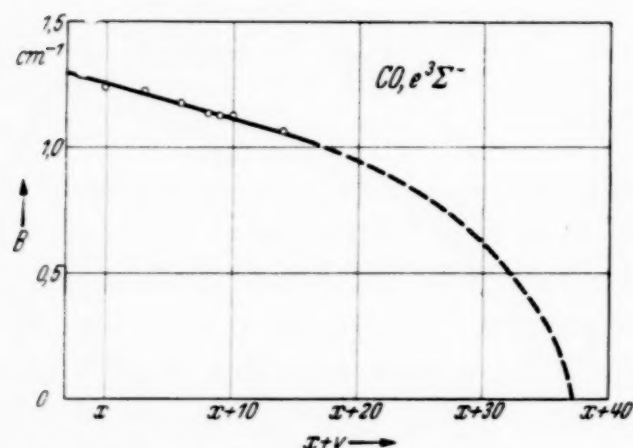


Fig. 1.

vergenzstelle bei 89620 cm^{-1} über dem CO-Grundzustand sozusagen experimentell festgestellt werden konnte, scheint es durchaus plausibel, daß auch die Konvergenzstelle von $e^3\Sigma^-$ ungefähr in der gleichen Höhe liegen soll. Aus einer Atomtermkombination: $C(^3P) + O(^1S)$, die — wie in I. gezeigt wurde¹⁾ — in derselben Höhe liegt wie

$C(^5S) + O(^3P)$, welche als Dissoziationsprodukt des $a'^3\Sigma^+$ (und auch $d^3\Pi$) Molekültermes anzusehen ist, kann jedenfalls ein $^3\Sigma^-$ -Zustand entstehen, den wir somit mit $e^3\Sigma^-$ identifizieren wollen. Die Zulässigkeit dieser Annahme zeigt sich in der Fig. 2, wo auch die Schwingungsterme des $a'^3\Sigma^+$ -Zustandes als Funktion der Schwingungsquantenzahl v mit aufgetragen wurden. Wie man sieht, zeigen die $G(v)$ -Kurven von $e^3\Sigma^-$ und $a'^3\Sigma^+$ ganz ähnlichen Verlauf. Die Zahlenwerte für $a'^3\Sigma^+$ sind aus der Arbeit I. entnommen, außer dem niedrigsten Termwert bei $v = 0$,

¹⁾ Siehe auch ZS. f. phys. Chem. (B), im Erscheinen.

der entsprechend dem dritten Abschnitt der vorliegenden Arbeit hinzugefügt wurde.

Der $I^1\Sigma^-$ -Zustand. Die von Coster und Brons (l. c.) am $A^1\Pi$ -Zustand $v = 1, J = 35$ und $v = 3, J = 38$, (Q -Zweig) gefundenen Störungen wurden von uns¹⁾ $I^1\Sigma^-$ -Niveaus zugeordnet. Diese und andere von Gerö gefundenen Störungen derselben Art lassen sich auch in einem einheitlichen Störungssystem einordnen (siehe Fig. 2b, l. c.). Den störenden Term wollen wir $I^1\Sigma^-$ nennen. Da hier die Überkreuzung der Terme $A^1\Pi$ und $I^1\Sigma^-$ nur in einer einzigen Störung im Q -Zweig (in den Ängström-, Herzberg- und IV. positiven Banden) sich offenbart, kann das bei Triplett-Überkreuzungen

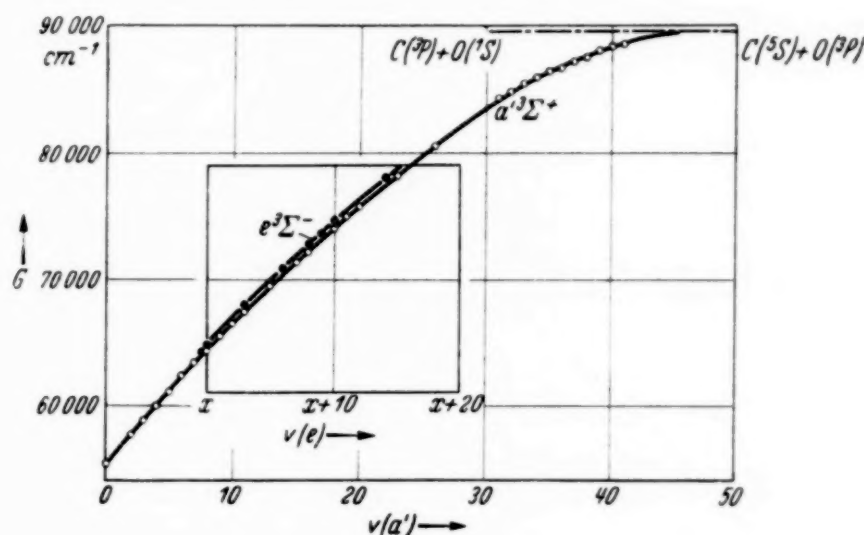


Fig. 2.

benutzte Verfahren für die Ermittlung der Rotationskonstanten der störenden Terme hier nicht angewendet werden. Die Methoden, die auch in diesem Falle auf ziemlich verlässliche Zahlenwerte für die B -Konstanten führen, wurden schon zum Teil von uns (l. c.) geschildert und in einer demnächst folgenden Arbeit von Kovács²⁾ ausführlich besprochen und ergänzt. Die Behandlung der $I^1\Sigma^-$ -Störungen am $A^1\Pi$, $v = 1$ -, 4 - und 6 -Zustand von Kovács nach der drei Verfahren [die sogenannte Mittelwert-, die $(B' - B'')$ -Kurve und die Linienverschiebungs- (Δ) -Methode] lieferte die Rotationskonstanten: $B_x = 1,45$, $B_{x+4} = 1,33$ und $B_{x+7} = 1,07 \text{ cm}^{-1}$. Diese drei Störungen sind diejenigen, wo die genauesten Beobachtungen vorliegen. Es wurde nun versucht, im Termwert $\sim J(J+1)$ -Koordinatensystem durch die $I^1\Sigma^-$ -Störungsstellen der $A^1\Pi$ -Rotationstermfolgen eine Schaar von Geraden zu zeichnen, deren Neigung bzw. Schnittpunkt

¹⁾ ZS. f. Phys. 94, 386, 1935. — ²⁾ I. Kovács, ebenda, im Erscheinen.

mit der Ordinatenachse einen mit der Schwingungsquantenzahl regelmäßig sich ändernden Verlauf hat. Die Ergebnisse sind an den Fig. 3

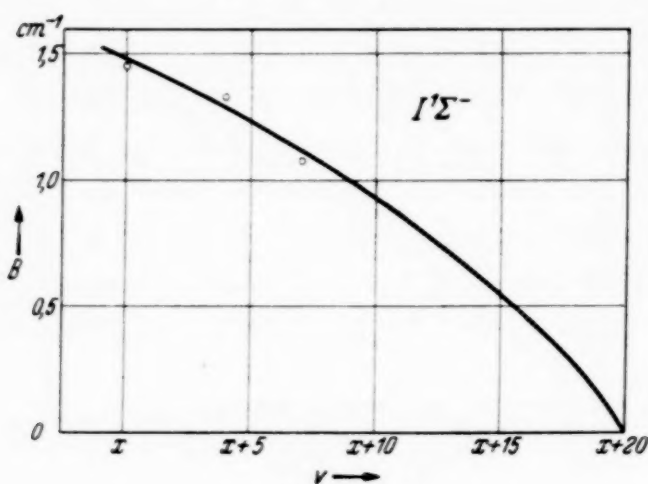


Fig. 3.

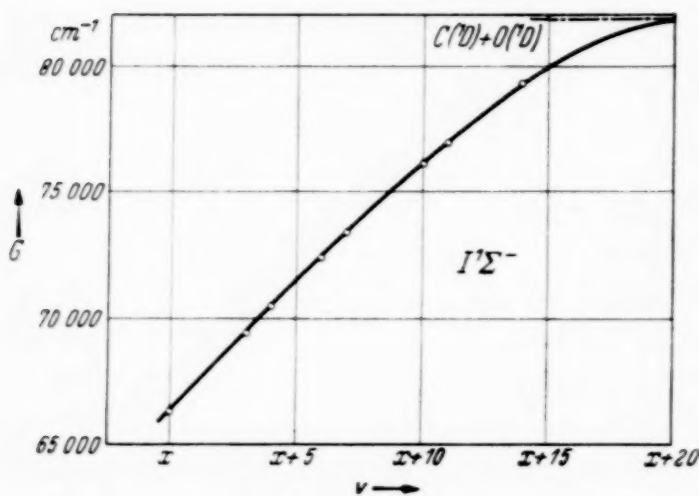


Fig. 4.

und 4 dargestellt und in der Tabelle 2 enthalten. Als Abszisse wurde $x + v$ gewählt, wobei x die Schwingungsquantenzahl des am $A^1\Pi, v = 1$ störenden Termes ist.

Die Schwingungsquanten und Rotationskonstanten des $I^1\Sigma^-$ -Termes konvergieren viel schneller gegen Null, als die des $A^1\Pi$ -Zustandes. Dies ergibt sich schon aus der Beobachtung der Störungen selbst, denn es zeigt sich, daß während bei den Störungsstellen an tieferliegenden $A^1\Pi$ -Termen mehrere nacheinanderfolgende Q -Linien beeinflusst sind, wird das Gebiet der Störung immer enger, wenn man höher- und höherliegende Über-

kreuzungsstellen in Betracht zieht. Der Grund liegt eben darin, daß bei höheren Schwingungszuständen der Unterschied der Rotationsquantenzahlen des gestörten und störenden Termes und dementsprechend auch der

Tabelle 2.

v_A	v_I	J	B_v	$I^1\Sigma^-(v)$	v_A	v_I	J	B_v	$I^1\Sigma^-(v)$
1	x	34,5	1,48	66 380	8	$x + 8$	34	1,05	76 190
	$x + 1$		1,44			$x + 9$		0,99	
	$x + 2$		1,39			$x + 10$		0,93	
3	$x + 3$	39,5	1,33	69 410	9	$x + 11$	13	0,86	76 930
4	$x + 4$	23	1,28	70 490		$x + 12$		0,78	
	$x + 5$		1,23			$x + 13$		0,70	
5	$x + 6$	44,5	1,17	72 460	11	$x + 14$	16,5	0,62	79 360
6	$x + 7$	30	1,11	73 440					

Überschneidungswinkel immer größer wird. Mit wachsendem Überschneidungswinkel wird das Gebiet der Störung naturgemäß kleiner.

Es soll nun die Frage der Konvergenzstelle bzw. Dissoziationsprodukte des $I^1\Sigma^-$ -Zustandes besprochen werden. Wie aus Fig. 5, in welcher die Rotationskonstanten der $I^1\Sigma^-$ -, $a'^3\Sigma^+$ - und $e^3\Sigma^-$ -Terme mit den Schwingungstermhöhen als Abszissen aufgetragen sind, eindeutig hervorgeht, liegt die Konvergenzstelle des $I^1\Sigma^-$ -Zustandes beträchtlich niedriger als die der Triplettzustände, und zwar bei ungefähr 82000 cm^{-1} . Von den niedrigsten Atomtermkombinationen $C + O$ kann ein $^1\Sigma^-$ -Term nur von $C(^3P) + O(^3P)$, oder von $C(^1D) + O(^1D)$ entstehen. Angenommen, daß $I^1\Sigma^-$ in $C(^3P) + O(^3P)$ dissoziiert, können den anderen Dissoziationsstellen — auch der Konvergenzstelle bei 11,06 Volt — keine Atomtermkombinationen entsprechen. Wenn man nämlich die Konvergenzstelle bei 11,06 Volt mit der nächst höherliegenden Atomtermkombination $C(^1D) + O(^3P)$ identifiziert, sollte $C(^3P) + O(^3P)$ bei etwa 79400 cm^{-1} liegen.

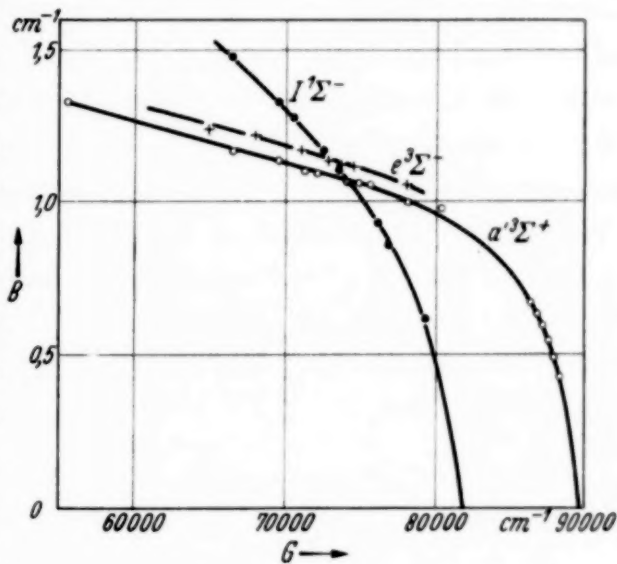


Fig. 5.

Die letzte beobachtete Störungsstelle am $A^1\Pi$ -Zustand liegt aber schon selbst höher, und bei dieser Störung besitzt der $I^1\Sigma^-$ -Term noch immer beträchtlichen Schwingungsquant und Rotationskonstante. So bleibt, als einzige Deutung, $C(^1D) + O(^1D)$ bei 81880 cm^{-1} , die sich nach dem Dissoziationsschema $C(^3P) + O(^3P) \cong 6,89\text{ Volt}$ und $C(^5S) + O(^3P) \cong 11,06\text{ Volt}$ ergibt. Diese Konvergenzstelle läßt sich, wie Fig. 3 bis 5 deutlich zeigen, den beobachteten Störungsstellen bzw. berechneten Konstanten bestens anpassen; außerdem liegt sie eben in der Energiehöhe, wo die Schwingungstermfolge von $A^1\Pi$ mit $v = 13$ — wie schon von uns (l. c.) mehrmals hervorgehoben wurde — infolge einer Prädissoziation bei ungefähr 10,1 Volt plötzlich abbricht. Somit gewinnt unser Dissoziationsschema des CO wieder eine starke Stütze, denn die Vereinbarung der Befunde mit irgendeinem anderen Dissoziationsschema scheint ganz aussichtslos zu sein. — In der Tabelle 2 sind die wahrscheinlichsten Zahlenwerte für $I^1\Sigma^-$ angegeben.

Ergänzung des $a'^3\Sigma^+$ -Zustandes um zwei weitere Schwingungsterme. In der Arbeit I. wurde der unterste Schwingungszustand von $a'^3\Sigma^+$

bei 57763 cm^{-1} angegeben. Die seitdem durchgeführte Rotationsanalyse der (0, 4)-, (1, 4)-, (0, 5)- und (1, 5)-Banden des III. positiven CO-Systems von Beer in unserem Institut¹⁾ lieferte das Resultat, daß an der $v = 4$ -Schwingungsstufe des $a^3\Pi$ -Zustandes eine starke und ausgedehnte Störung stattfindet, die einem $^3\Sigma^+$ -Zustand zugeschrieben werden kann. Es wurden insgesamt acht Störungsstellen an den drei $^3\Pi$ -Komponenten, und zwar zwei im R_1 - und P_1 -, eine im Q_1 -, eine im R_2 - und P_2 -, zwei im Q_2 -, eine im R_3 - und P_3 - und eine im Q_3 -Zweig gefunden. Aus der Verteilung dieser Störungsstellen beweist sich nicht nur der $^3\Sigma^+$ -Charakter des störenden Zustandes, sondern auch die Rotationskonstante desselben läßt sich mit ziemlicher Genauigkeit zu $1,31\text{ cm}^{-1}$ und die Lage der Nullstelle zu etwa 55380 cm^{-1} berechnen. Diese Werte schmiegen sich bestens an die Reihe der Schwingungsterme und B -Werte des $a'^3\Sigma^+$ -Zustandes. Da eine weitere Ausdehnung der $a'^3\Sigma^+$ -Zustände gegen noch niedrigere Termwerte zu weiteren Überkreuzungen, d. h. Störungen der bis hohen Rotationsquantenzahlen bekannten $a^3\Pi$ -Termen führen würde, die allerdings an den $v = 3$ -, 2 -, 1 - und 0 -Schwingungstermen von $a^3\Pi$ nicht beobachtet wurden, scheint der bei 55380 cm^{-1} liegende $^3\Sigma^+$ -Term mit den tatsächlich untersten $a'^3\Sigma^+$ -Schwingungszustand, mit $v = 0$, identisch zu sein.

Dieses Ergebnis ist auch mit der Zuordnung der im CO_2 -Spektrum beobachteten ultravioletten Absorptionsbanden bzw. Prädissoziationsstellen zu den $\text{CO} + \text{O}$ -Termen bestens vereinbar²⁾. Die Ergänzung des $a'^3\Sigma^+$ -Niveaus mit den zwei neu gefundenen Schwingungszuständen wurde schon in Fig. 2 und 5 der vorliegenden Arbeit berücksichtigt.

Das angebliche „K“-Niveau von CO. In einer kurzen Mitteilung berichtete Kaplan³⁾ über die Beobachtung einer starken, rotabschattierten, singulettähnlichen Bande, die zuweilen unter ungewöhnlichen Entladungsverhältnissen im CO bei 2575 Å auftreten soll. Die zusammenfassenden Berichte und Tabellenwerke (Weizel, Jevons, Sponer) ordneten diese Bande einem Übergange $K \rightarrow X^1\Sigma$, mit $\nu = 38820\text{ cm}^{-1}$ zu. Wie schon in einer kurzen Notiz⁴⁾ und in einer weiteren Arbeit⁵⁾ mitgeteilt wurde, scheint die von Kaplan angegebene Bande — wenn sie überhaupt den CO angehört — identisch zu sein mit der $a^3\Pi (\nu = 4) \rightarrow X^1\Sigma (\nu = 8)$ Cameronbande, die — nach Angabe von Cameron selbst — die intensivste

¹⁾ Ein diesbezüglicher ausführlicher Bericht wird demnächst erscheinen. — ²⁾ Näheres darüber siehe in der Arbeit von R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. phys. Chem. (B), im Erscheinen. — ³⁾ J. Kaplan, Phys. Rev. **36**, 788, 1930. — ⁴⁾ R. Schmid, L. Gerö, Naturwissensch. **25**, 90, 1937. — ⁵⁾ R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. phys. Chem. (B), im Erscheinen.

Bande des Systems $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ ist. Inzwischen durchgeführte Entladungsversuche, die unter eine breite Variation der Entladungsbedingungen ausgeführt wurden, lieferten intensive Aufnahmen der Bande, die ihre Rotationsstruktur einer Analyse zugänglich machten. Es stellte sich in dieser Weise heraus, daß es sich hier um eine starke Überlagerung mit der 0, 0-Bande des CS, $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$ -Systems handelt, die als Verunreinigung in der Entladung auftrat. Als wahrscheinlichste Quelle des Schwefels mag allem Anschein nach — und dies scheint auch für die Beobachtungen von Kaplan zu stimmen — das Zinnober (HgS) der Siegellackkittung angesehen werden. Jedenfalls könnten wir in Entladungsröhren, die ausschließlich mit Pizein gekittet waren, die Bande nicht beobachten, dagegen trat sie in Röhren, wo Siegellackkitt verwendet wurde — besonders bei dem ersten Anlassen — mit ziemlicher Stärke auf. Das „K“-Niveau im CO scheint damit illusorisch zu sein und mag aus der Reihe der CO-Terme gestrichen werden.

Vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Königl.-Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

Raumladungs- oder Ionendurchschlag?

Von W. Rogowski und A. Wallraff in Aachen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. April 1937.)

Bei großen Schlagweiten und Drucken sind Raumladungsdurchschläge zwar möglich, es wird aber nachgewiesen, daß sie im allgemeinen nicht eintreten und daß der Durchschlagsbeginn auch in den genannten Fällen auf die ionisierende Wirkung positiver Ionen zurückzuführen ist. Bei Luft und Atmosphärendruck trifft dies noch bei 100 kV Durchschlagspannung zu. Frühere Angaben der Verfasser über Durchschlagsenkung und Feldverzerrung werden ergänzt.

1. Geschichtliche Übersicht und Fragestellung. Die Raumladungsinstabilität.

Für die Erklärung des Durchschlags reicht bekanntlich die Elektronenionisierung allein nicht aus. Man muß annehmen, daß auch die im Lawinenkanal gebildeten Produkte (Ladungsträger, angeregte Molekeln usf.) ihrerseits Elektronen auslösen (*Rückwirkungselektronen*). Nach Townsend sind es die positiven Ionen, die diese zusätzliche Ionisierung entweder im Gas oder an der Kathodenoberfläche herbeiführen¹⁾. Wir fassen in der vorliegenden Arbeit der kurzen Ausdrucksweise wegen, wo nicht ausdrücklich das Gegenteil gesagt wird, unter „positiver“ Ionisierung alle Vorgänge zusammen, die zu Rückwirkungselektronen führen.

Man hat später erkannt, daß die Raumladung die Elektronenionisierung verstärken kann und dies benutzt, um gewisse Eigenschaften des Stoßdurchschlages verständlich zu machen.

Im Anschluß hieran ist auch versucht worden, bei Erklärung des *statischen* Durchschlages ohne die ionisierende Wirkung der positiven Ionen auszukommen, wobei man als Ersatz der entstehenden Raumladung zugeschrieben hat, daß sie unter Umständen eine instabile Steigerung der Elektronenionisierung in Gang setzen könne (Raumladungsinstabilität).

Die nähere Untersuchung²⁾ hat indessen diesen Gedanken einschränken müssen. Sie hat gezeigt, daß zwar in gewissen Fällen, namentlich bei größeren Schlagweiten und Drucken eine solche Raumladungsinstabilität im Bereich des Möglichen liegt. Aber ohne die ionisierende Wirkung der positiven Ionen war keine Verselbständigung der Entladung zu begründen. Man braucht deshalb in solchen Fällen die ionisierende Wirkung der positiven Ionen zwar nicht unmittelbar zu Beginn, wohl aber beim Ablauf des Durchschlagsvorganges. Man kann sie aber auf einen solchen Zeitabschnitt im

¹⁾ Townsend, Hand. d. Radiologie I. — ²⁾ W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **24**, 679, 1930.

Durchschlagsverlauf verlegen, in dem bereits stärkere Feldzusammenschnürungen günstigere Bedingungen für sie geschaffen haben¹⁾.

Es hat sich weiter nachweisen lassen²⁾, daß bei genügend kurzen Schlagweiten und niedrigen Drucken, die etwas oberhalb des Durchschlagsminimums beginnen, *die obige Raumladungsinstabilität ganz ausbleibt*. In diesem Gebiete ist auch der Durchschlagsbeginn bestimmt auf die ionisierende Wirkung der positiven Ionen oder anderer Lawinenprodukte zurückzuführen.

Bei dieser *nur teilweisen Bewährung* der Raumladungsinstabilität war es natürlich, daß sich die Durchschlagstheorie zunächst vorwiegend so entwickelte, daß sie die Folgerungen darlegte, zu denen man kommt, wenn man bei Vorhandensein von Elektronenionisierung sowie von Ionisierung durch positive Ionen die Wirkung der Raumladung berücksichtigt³⁾ und der Raumladung wenn auch nicht eine dominierende, wohl aber eine sehr wichtige Begleitrolle zuerteilte. Rückschauend unterliegt es heute keinem Zweifel, daß auf dieser Grundlage wertvolle Aufschlüsse gefunden wurden. Aber auch die reine Raumladungsinstabilität hat daneben immer wieder Verfechter gefunden. So haben sich namentlich in neuerer Zeit noch Loeb und seine Mitarbeiter eingehend mit ihr befaßt und neue Beweise für ihre Existenz zu bringen gesucht⁴⁾. Doch ist unseres Erachtens auch gegen die althergebrachte Auffassung, nach der auch bei großen Schlagweiten der Durchschlag ursächlich durch positive Ionisierung zustande kommt, kein *entscheidender* Grund vorgebracht worden. Es ist daher immer noch nicht sicher, ob selbst in denjenigen Fällen, in denen eine Raumladungsinstabilität möglich ist (vgl. oben), der Durchschlag wirklich ohne die ionisierende Mit Hilfe positiver Ionen ausgelöst wird. Im folgenden werden wir uns mit dieser Frage befassen, die wir kurz auf die folgende Form bringen: Sind die bei größeren Schlagweiten beobachteten Durchschläge „Raumladungs“- oder „Ionen“-durchschläge?

2. Fremdstromdichte und Raumladungsinstabilität.

Um eine Grundlage für unsere Betrachtungen zu erhalten, werden wir zunächst die zahlenmäßigen Eigenschaften des Raumladungsdurchschlages

¹⁾ Bei hohen Drucken treten noch Effekte durch Autoelektronenemission und Thermoionisierung hinzu. — ²⁾ W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **24**, 679, 1930; ZS. f. Phys. **100**, 9, 1936. — ³⁾ Vgl. den zusammenfassenden Bericht von W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 1, 1936. — ⁴⁾ R. N. Varney, H. J. White, L. B. Loeb, D. Q. Posin, Phys. Rev. **48**, 818, 1935. Ferner der zusammenfassende Bericht von L. B. Loeb, Rev. Modern Phys. **8**, 267, 1936. Vgl. auch den zitierten Bericht von W. Rogowski, S. 14.

herleiten. Wir sehen daher im folgenden (zunächst) von der ionisierenden Wirkung der positiven Ionen *ganz* ab. Es ist vorauszusehen, daß für die Entstehung der Raumladungsinstabilität ein bestimmter, von Druck, Schlagweite und Gasart abhängiger Mindestwert¹⁾ des Fremdstroms nötig ist, den wir uns durch Bestrahlung der Kathode hervorgerufen denken. Denn ohne diesen kann naturgemäß die Raumladungsinstabilität nicht in Gang kommen. Ist die Fremdstromstärke geringer als dieser Mindestwert, so wird zwar eine Verstärkung der Elektronenionisierung durch Raumladung eintreten, aber es braucht noch keine instabile Steigerung einzutreten,

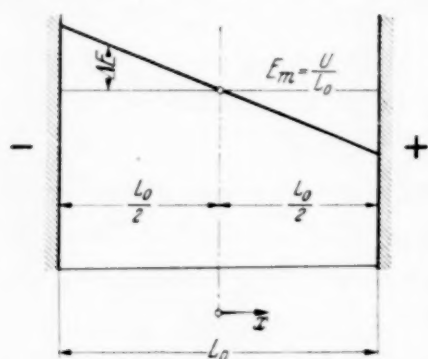


Fig. 1. Feldverteilung in der Entladungsstrecke.

die erst jenseits dieser Mindeststromstärke ausgelöst wird (entsprechend dem Verhalten einer konvergierenden oder nicht konvergierenden Reihe je nach der Größe des Argumentes). Wir werden daher zunächst die Größe dieser Mindeststromstärke berechnen. Ist i die Stromdichte, E_m die unter der Wirkung der Raumladung sich einstellende mittlere Feldstärke, α_m der zugehörige Koeffizient der Elektronenionisierung, L_0 die Schlagweite, so gilt, wenn wir uns auf

solche Fälle beschränken, bei denen die Raumladung der Einzellawine noch nicht merkbar ihr eigenes Wachstum beeinflusst, in erster Näherung (vgl. Fig. 1):

$$i = i_F e^{-\int_{-L_0/2}^{L_0/2} \alpha_m dx} = i_F e^{\alpha_m L_0}. \quad (1)$$

Wir brauchen auch noch die *zweite Näherung*. Es gilt bei der stromdurchflossenen und mit Raumladung behafteten Funkenstrecke (vgl. W. Rogowski und A. Wallraff, ZS. f. Phys. 102, 184, 1936), wenn E die Feldstärke in der Entfernung x von ihrer Mitte bedeutet:

$$E = E_m - \frac{2 r i x}{L_0}; \quad \Delta E = E - E_m = \frac{2 r i x}{L_0}, \quad (2)$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$r = \frac{2 \pi L_0}{k E_m^{1/2}}, \quad (3)$$

¹⁾ Hierauf wird bereits in der Arbeit von W. Rogowski, ZS. f. Phys. 60, 736, 1930 hingewiesen.

k ist „Beweglichkeitsfaktor“. Es bedeutet $v = k\sqrt{E}$ die Geschwindigkeit der positiven Ionen¹⁾. Mit den Formeln (2) und (3) haben wir uns auf das elektrostatische Maßsystem festgelegt. Die Formel (1) enthält noch nicht die Änderung der Elektronenionisierung, die durch die nach und nach entstehende Feldverzerrung hervorgerufen wird. Sehen wir ΔE als klein an, so ergibt sich in zweiter Näherung:

$$\int_{-L_0/2}^{+L_0/2} \alpha dx = \alpha_m L_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \alpha}{dE^2} \right)_{E=E_m} \cdot \int_{-L_0/2}^{+L_0/2} \Delta E^2 dx = \alpha_m L_0 + B \cdot \frac{r^2 i^2}{E_m^2}, \quad (4)$$

wenn wir, wie üblich ansetzen:

$$\alpha = c_1 e^{-c_2/E}, \quad c_1; c_2 \text{ Konstante.} \quad (4a)$$

Dabei ist

$$B = \frac{\alpha_m L_0 b_m \cdot (b_m - 2)}{6}; \quad b_m = \frac{c_2}{E_m}. \quad (5)$$

Unter Berücksichtigung der Raumladewirkung wächst somit i über den Wert (1) hinaus an auf²⁾

$$i = i_F \cdot e^{\frac{\alpha_m L_0 + B \frac{i^2 r^2}{E_m^2}}{i_F \cdot e}} \quad (6)$$

¹⁾ Die Berechtigung des Wurzelausdrucks wird von Loeb (Rev. Modern Phys. **8**, 289, 1936) angezweifelt, nach dem dieser Ansatz im Gegensatz stehen soll zu allem, was bisher bekannt ist. Bedenkt man aber, daß z. B. bei der Normalfunkenstrecke in Luft von 1 cm Schlagweite und Atmosphärendruck die Spannung auf der mittleren freien Weglänge des Ions etwa 0,5 Volt beträgt, während die durchschnittliche Wärmeenergie es nur auf $1/100$ bis $1/10$ Volt bringt, so scheint uns der Wurzelausdruck zum mindesten vom theoretischen Standpunkt aus geurteilt, begründeter zu sein als der Ansatz, der die Geschwindigkeit proportional der Feldstärke wachsen läßt. Solange keine entscheidenden Versuche vorliegen, halten wir an unserer Form fest. — Das von Rogowski, Fucks und Wallraff abgeleitete Wurzelgesetz für die Durchschlagssenkung des „Ionen“-durchschlags ist, wie man sich leicht überzeugt, unabhängig davon, ob man die Geschwindigkeit der Ionen proportional der Feldstärke (v_p) oder proportional ihrer Wurzel (v_w) ansetzt. Es ändert sich nur ein Zahlenfaktor, und zwar tritt zu dem von den genannten Autoren berechneten Wert (ZS. f. Phys. **102**, 190, Formel 31) der Faktor $\sqrt{v_w/v_p}$ hinzu, der zwar zahlenmäßig erheblich werden kann (z. B. $1/2$ bis $1/3$ für Luft, 1 Atm., $L_0 = 1$ cm), sich aber von der Fremdstromdichte als unabhängig erweist. Die Behauptung bei Rogowski und Wallraff (ZS. f. Phys. **97**, 764, 1935), Versuche, die die Richtigkeit des Wurzelgesetzes der Durchschlagssenkung ergäben, könnten als Beweis für die Zulässigkeit des Wurzelansatzes bei der Geschwindigkeit angesehen werden, trifft also nicht zu. Rückschlüsse auf die Bewegung der Ionen könnten erst aus dem Vergleich der zahlenmäßigen Absenkung zwischen Rechnung und Beobachtung gewonnen werden. — ²⁾ Diese Formel findet sich bereits in etwas anderer Fassung bei W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **24**, 682, 1930.

Zunächst ergibt sich, daß B für $b_m = 2$ (oder $E_m = \frac{c_2}{2}$) verschwindet. Für kleinere Werte $E_m < \frac{c_2}{2}$ ist B positiv. Für $E_m > \frac{c_2}{2}$ wird B negativ. Dies ist das bekannte Ergebnis, daß die Raumladungswirkung für $E_m = \frac{c_2}{2}$ (für den Wendepunkt der α - E -Kurve) verschwindet, unterhalb fördernd, und oberhalb hemmend das Wachstum der Elektronenionisierung be-

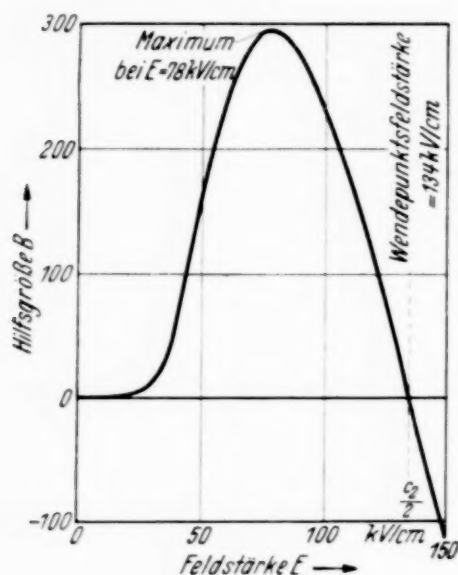


Fig. 2.

Die Funktion

$$B = \alpha_m L_0 \frac{b_m (b_m - 2)}{6}$$

in Abhängigkeit von der Feldstärke E ; konstanter Feldbereich; $L_0 = 1$ cm; Luft; $p = 760$ Torr.

ist, weil alsdann B verschwindet (s. Fig. 2). Oberhalb dieser Feldstärke (B negativ) steigt $F(i, E_m)$ rascher als proportional mit i an.

Wir diskutieren den Verlauf von $F(i, E_m)$ indem wir jedesmal E_m konstant halten und i verändern. Unterhalb der Wendepunktfeldstärke ($E_m < \frac{c_2}{2}$; B positiv) wird das anfängliche Anstiegstempo der Funktion

$F(i, E_m)$ mit wachsendem Werte i infolge des Faktors $e^{-B \frac{r^2 i^2}{E_m^2}}$ erst verlangsamt, sodann überhaupt unterbunden und schließlich sinkt die Funktion mit wachsendem i auf Null herab²⁾. Wir gelangen also jedesmal für

einflußt¹⁾. Für kleine Werte von E_m verschwindet B exponentiell, weil hier α_m in gleicher Weise verschwindet. Die Größe B als Funktion E_m aufgefaßt, hat also den in Fig. 2 gezeichneten Verlauf. Die Gleichung (6) verknüpft durch eine transzendente Beziehung bei vorgegebenem Wert der Fremdstromdichte i_F die Stromdichte i mit der mittleren Feldstärke E_m (bzw. Spannung $U = E_m \cdot L_0$). Wir schreiben (6) in der Form:

$$e^{-\alpha_m L_0} \cdot i \cdot e^{-B \frac{r^2 i^2}{E_m^2}} = i_F. \quad (7)$$

Der Faktor der linken Seite $i e^{-B \frac{r^2 i^2}{E_m^2}}$ ist für kleine Werte von i , gleichgültig, welchen Wert wir E_m beilegen, gleich i . Diese Proportionalität bleibt auch erhalten, wenn $E_m = c/2$

¹⁾ Vgl. den zitierten zusammenfassenden Bericht von W. Rogowski S. 6 und 9. — ²⁾ Da (6) nur die zweite Näherung darstellt, so hat die Extrapolation auf sehr große Werte von i nur formale Bedeutung. Die höheren Näherungen würden, wie man weiß, wieder ein Ansteigen von $F(i, E_m)$ bringen.

$E_m = \text{const}$ zu Kurven mit einem Maximum, wobei die Höhe des Maximums von E_m abhängt (Fig. 3). Für $E_m = 0$ rückt das Maximum zu sehr großen Werten i .

An der Erreichung des für uns wichtigen Maximums wird auch nichts geändert, wenn wir jede dieser Kurven mit dem für die einzelne Kurve konstanten Faktor $e^{-\alpha_m L_0}$ multiplizieren. Bei vorgegebenem Werte i_F gibt es somit eine bestimmte mittlere Feldstärke E_m und eine bestimmte zugehörige Stromdichte $i = i_z$ bei denen gerade der Gleichung (7) bei vorgegebener Schlagweite genügt wird und wir uns gerade im Maximum der

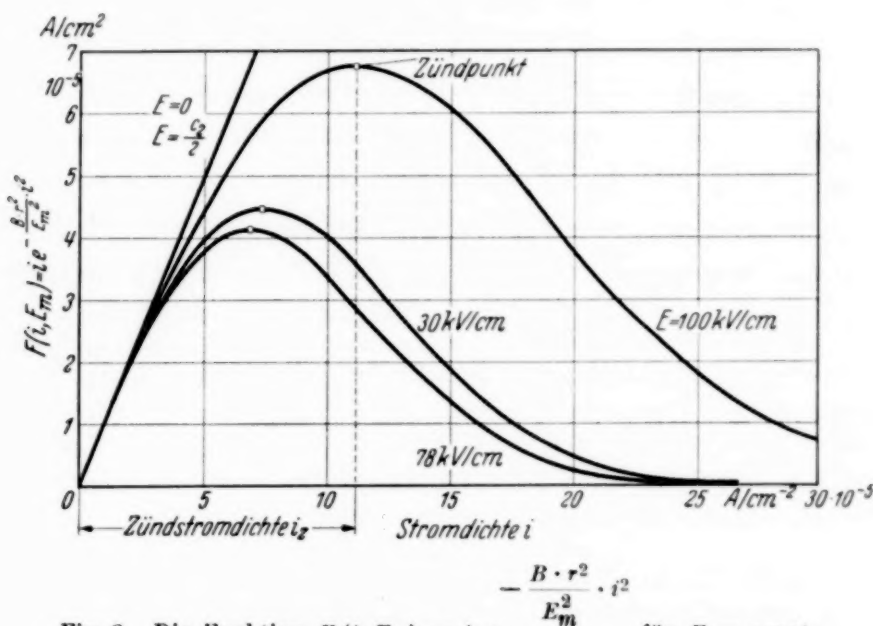


Fig. 3. Die Funktion $F(i, E_m) = i \cdot e^{-\frac{B \cdot r^2}{E_m^2} \cdot i^2}$ für $E = \text{const}$;
 $L_0 = \text{const} = 1 \text{ cm}$; Luft; $p = 760 \text{ Torr}$.

durch die linke Seite von (7) gegebenen Funktion befinden. Wir erhalten diese besonderen Werte, wenn wir den Differentialquotienten der linken Seite von (7) nach i gleich Null setzen. Dies ergibt die Forderung:

$$1 - 2 i_z^2 r^2 \frac{B}{E_m^2} = 0. \quad (8)$$

oder

$$i_z = \frac{E_m}{r \sqrt{2B}}. \quad (9)$$

Ist somit eine bestimmte Schlagweite L_0 und eine bestimmte mittlere Feldstärke E_m und dadurch eine gewisse Spannung $U = E_m L_0$ vorgegeben, so gehört hierzu nach (9) die Zündstromdichte i_z und schließlich nach (7) eine Fremdstromdichte i_F , die gerade die Raumladeinstabilität auslösen

kann, und die wir mit i_{F_m} bezeichnen wollen. Wir erhalten für diese Mindestfremdstromdichte

$$i_{F_m} = \frac{e^{-\alpha_m L_0} \cdot E_m}{r \sqrt{2 e B}}. \quad (10)$$

Ist die Fremdstromdichte kleiner als der durch (10) gegebene Wert, so kann die Raumladung nur eine gewisse Verstärkung der Elektronenionisierung herbeiführen (vgl. oben).

Mit dem bekannten Verlauf von B lesen wir der Gleichung (10) zunächst ab, daß bei der Feldstärke $E_m = c_2/2$; ($B = 0$) die erforderliche Mindestfremdstromdichte ∞ wird. Das Gebiet oberhalb der Wendepunktfeldstärke $c_2/2$ scheidet also für die Raumladeinstabilität aus (vgl. oben). Die Gültigkeit der Gleichung (10) ist nach kleinen Werten der Feldstärke hin begrenzt, weil wir die Raumladung der Elektronen vernachlässigt haben. Wir müssen uns also schon auf das Gebiet merklicher Elektronenionisierung beschränken, ohne den Gültigkeitsbereich von (10) weder zu sehr nach großen noch nach kleinen Feldstärken ausdehnen zu wollen.

Aus den Formeln (8) und (6) geht hervor, daß bei Beginn der Raumladeinstabilität die Verstärkung der Elektronenionisierung gerade den \sqrt{e} -fachen Betrag erhält. Der Raumladedurchschlag beginnt also dann, wenn noch nicht ganz der Ionisierungsstrom verdoppelt wird. Dies ist ein verständliches Ergebnis. Denn wenn die anfängliche Elektronenionisierung durch die entstehende Raumladung verdoppelt wird, so wird diese wieder eine doppelte Raumladung hervorrufen usf. In diesem Falle sind die aufeinanderfolgenden Steigerungen so, daß von einem Beharrungszustand (konvergierenden Reihe) keine Rede sein kann¹⁾.

3. Eigenschaften des Raumladedurchschlages.

Für einen bestimmten Elektrodenabstand L_0 stellt unsere Gleichung (10) eine verschmitzt gebaute Beziehung zwischen der Mindestfremdstromstärke i_{F_m} und der mittleren Feldstärke E_m bzw. der Spannung $U = E_m L_0$ dar. Die Mindeststromdichte i_{F_m} wird nicht nur für $b_m = 2$ ($E_m = c_2/2$) ∞ groß (vgl. oben), sondern auch für sehr kleine Feldstärken E_m . Alsdann verschwindet nämlich α exponentiell, es rückt $e^{-\alpha_m L_0}$ an 1 heran, im Nenner wird aber B sehr klein (vgl. Fig. 2). Aus diesem Verhalten in den genannten

¹⁾ Vgl. W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **24**, 679, 1930.

Grenzfällen folgt, daß i_{Fm} bei einer bestimmten unterhalb $c_2/2$ gelegenen Feldstärke ein Minimum i_{Fm} haben muß. Bei konstanter Schlagweite erhalten wir, wenn wir dem Ausdruck (10) unbeschränkte Gültigkeit zu-
(10) legen [was allerdings nicht zulässig ist (vgl. Abschnitt 2)], zwischen i_{Fm} und E_m somit eine in Fig. 4 gezeichnete V-förmige Kurve. Man überzeugt sich leicht, daß das Minimum der Mindestfremdströme in der Nähe der Wendepunktfeldstärke liegen muß¹⁾.

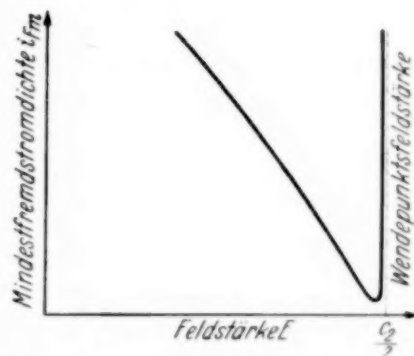


Fig. 4. Mindestfremdstromdichte i_{Fm} als Funktion der Feldstärke E für $L_0 = \text{const.}$

Wir kennen nun *durch den Versuch* die zu einer Schlagweite zugehörige Durchschlagsfeldstärke. Wir rechnen nach Gleichung (10) die hierzu gehörigen, den Raumladedurchschlag auslösenden Fremdstromdichten aus. Man erhält dann für Luft und Atmosphärendruck folgende Werte für i_{Fm} ²⁾:

¹⁾ Man beachte, daß man namentlich bei größeren Werten L_0 , wenn man Formel (10) unumschränkt gelten läßt, leicht in Gebiete kommt, bei denen die Rückwirkung der Raumladung einer Einzellawine auf ihr eigenes Wachstum nicht mehr zu vernachlässigen ist. Trotzdem dürfte auch dann Fig. 4 wenigstens qualitativ richtig die Verhältnisse wiedergeben. Zu einem bestimmten Elektrodenabstand gehört nach Fig. 4 keineswegs eine bestimmte Durchschlagsspannung $U = E_m L_0$, sondern eine unendliche Folge von Durchschlagsspannungen. Hierin unterscheidet sich der allein durch Raumladung eingeleitete Durchschlag in keiner Weise von dem Ionendurchschlag. Auch dieser ergibt, wenn wir verschiedene Größe der Bestrahlung berücksichtigen, wie wir heute wissen, für eine bestimmte Schlagweite noch eine (unendliche) Folge von Durchschlagswerten (Durchschlagsbereich). Beim „Ionen“-durchschlag liegen alle diese Durchschlagsspannungen unterhalb einer bestimmten Spannung, die der Bestrahlung Null (Einelektronendurchschlag) zugeordnet ist. — Dies ist ähnlich beim Raumladungsdurchschlag. Aber mit Befremden stellen wir aus Fig. 4 fest, daß die obere Grenze der Durchschlagsfeldstärken hier für alle Schlagweiten dieselbe, und zwar gleich $c_2/2$ sein soll. Auch daß zu einer vorgegebenen Fremdstromdichte i_F im allgemeinen zwei Durchschlagspunkte gehören sollen, ist ein durch die Erfahrung in keiner Hinsicht bestätigtes Ergebnis. Man überzeugt sich leicht, daß für Abwesenheit jeder positiven Ionisierung oder sonstiger Rückwirkung diese Ergebnisse durchaus im Rahmen unserer Ansätze liegen müssen. Aber diese Unstimmigkeit mit der Erfahrung beweist doch nur, daß, bevor wir in das Gebiet rechts vom Minimum Fig. 4 gelangen, in Wirklichkeit schon längst der Ionendurchschlag erfolgt ist. —

²⁾ Die Angaben der Tabelle 1 können für $L_0 = 1/100, 1/10$ cm und vielleicht noch bei 1 cm der Größenordnung nach als richtig angesehen werden. Bei $L_0 = 10$ cm ist das Rechenergebnis offensichtlich unrichtig. Dies rührt her von der Unsicherheit unserer Kenntnis in α . Vielleicht ist in diesem Gebiet auch der Ansatz (1) nicht mehr zulässig.

Tabelle 1. Mindestfremdstrom und Zündstrom für Luft bei den üblichen Durchschlagsspannungen, $p = 760$ Torr.

L_0 cm	U_0 kV	E_0 kV/cm	α	r sec	B	Mindest- fremdstrom i_{F_m} A/cm ²	Zündstrom i_z A/cm ²
10^{-2}	0,956	95,6	877	$4,8 \cdot 10^{-7}$	3,4	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$
10^{-1}	4,47	44,7	92,5	$7,0 \cdot 10^{-6}$	37,0	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
1	31,7	31,7	14,9	$8,3 \cdot 10^{-5}$	138	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
10	266	26,6	4,8(?)	$9,0 \cdot 10^{-4}$	506	$1,9 \cdot 10^{-23} (?)$	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Brauchen wir nun zur Erzielung des Durchschlages wirklich die eben berechneten Fremdstromdichten oder gehen die Durchschläge bei den genannten Spannungen und Schlagweiten bereits bei kleineren Fremdstromdichten vor sich? Wir sehen aus der Tabelle sofort: für Schlagweiten bis zu $1/10$ cm liegen die erforderlichen Fremdstromdichten der Tabelle so hoch, daß man sicher sein kann, daß bereits weit unterhalb von diesen der Durchschlag ausgelöst werden kann. Wir möchten das gleiche auch noch für Schlagweiten von 1 cm sagen. Etwas anderes ist es bei großen Schlagweiten, etwa bei 10 cm. Hier sind die erforderlichen Fremdstromdichten, wenn auch hier (vgl. die Fußnote zur Tabelle) unsere Rechnung nur einen rohen Anhalt gibt, sicherlich sehr klein. Wir schließen daher, daß bis zu Schlagweiten von etwa 1 cm und Atmosphärendruck der Durchschlag nicht als Raumladedurchschlag erfolgt; wenigstens im allgemeinen nicht. Immerhin liegt schon die theoretische Mindeststromstärke bei $L_0 = 1$ cm so niedrig, daß die Existenzbedingung des Raumladedurchschlages schon in nächste Nähe gerückt ist. Was uns aber veranlaßt, trotzdem auch in diesem Falle für den Ionendurchschlag einzutreten, ist eben der Umstand, daß der Durchschlag auch noch bei weit kleineren Fremdstromdichten als 10^{-12} A/cm² bei $L_0 = 1$ cm mit den üblichen Spannungen einsetzt.

Dies Ergebnis wird auch durch folgende Betrachtung gestützt: Wenn die Zahl der Anfangselektronen so klein ist, daß die Ionen einer Lawine bereits wieder an der Kathode abgeführt sind, bevor das neu ausgelöste Elektron in Erscheinung tritt, kann naturgemäß *keine* Raumladeinstabilität eintreten. Es vollzieht sich dann alles wie beim Eielektronendurchschlag. Als Fläche pro Elektron wählen wir dabei den Wert L_0^2 . Sie ist reichlich hoch gegriffen. Aber selbst dann finden wir, wenn wir die Geschwindigkeit der Ionen bei Atmosphärendruck, Luft und 30 kV/cm gleich rund 10^5 cm/sec setzen, für diese Fremdstromdichten:

Tabelle 2.

L_0	i_F	L_0	i_F
$\frac{1}{100}$ cm	10^{-10} A/cm ²	1 cm	10^{-14} A/cm ²
$\frac{1}{10}$ „	10^{-12} „	10 „	11^{-16} „

Findet bei oder unter diesen Fremdstromdichten Durchschlag statt, so ist mit Sicherheit die Raumladungsinstabilität als einleitende Ursache auszuschließen. Diese Mindeststromdichten liegen bei Schlagweiten von $\frac{1}{10}$ cm noch so hoch, daß bis zu dieser Schlagweite die Raumladungsinstabilität sicher nicht als auslösende Ursache in Betracht kommen kann. Bei 1 cm Schlagweite und erst recht bei 10 cm Schlagweite (vgl. Tabelle) ist dies nicht mehr so sicher. Hier sind Versuche notwendig, um eine Entscheidung zu treffen. Doch scheint uns selbst bei 1 cm Schlagweite (vgl. oben) noch recht gut die Möglichkeit zu bestehen, daß die Raumladeinstabilität zum mindesten nicht immer für den Durchschlagsbeginn bei den üblichen Durchschlagsspannungen verantwortlich zu machen ist.

Wenn wir sagen, die Raumladungsinstabilität ist nicht die unmittelbare Ursache des Durchschlages, so soll damit nicht gesagt sein, daß die Raumladung nicht doch z. B. beim Extremfalle des Einelektronendurchschlages Einfluß auf den Durchschlagsbeginn hätte. Es kann sehr wohl sein, daß die an der Kathode ankommende Raumladung der Einzellawine dort Felderhöhungen hervorruft und der positiven Ionisierung günstigere Entwicklungsmöglichkeiten schafft¹⁾. Wir meinen nur, daß die gegenseitige Herauftreibung von Raumladung und Elektronenionisierung wegfällt.

Ein empfindliches Unterscheidungsmerkmal zwischen Ionen- und Raumladedurchschlag bildet, wie wir jetzt nachweisen werden, auch die *Durchschlagssenkung bei schwacher Bestrahlung*. Bezeichnen wir zwei Fremdstromdichten mit i_{F_1} und i_{F_2} , so gilt für den Raumladedurchschlag

$$\frac{i_{F_2}}{i_{F_1}} = \frac{e^{-\alpha_{m_2} L_0} \cdot A_1}{e^{-\alpha_{m_1} L_0} \cdot A_2}, \quad (11)$$

wo

$$\frac{A_1}{A_2} = \sqrt{\frac{\alpha_{m_1} b_{m_2} (b_{m_1} - 2)}{\alpha_{m_2} \cdot b_{m_1} \cdot (b_{m_2} - 2)} \cdot \frac{E_{m_2}^3}{E_{m_1}^3}}. \quad (12)$$

Offensichtlich wird, wenn wir nur mäßige Änderungen der Feldstärke in Betracht ziehen, der Wert des Verhältnisses i_{F_2}/i_{F_1} lediglich durch

¹⁾ Vgl. W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 29, 1936.

$e^{-\alpha_{m_2} L_0} / e^{-\alpha_{m_1} L_0}$ gegeben. Der Quotient A_1/A_2 entfernt sich nicht übermäßig von der Einheit¹⁾.

Wir können daher in weitgehender Näherung schreiben:

$$\ln \frac{i_{F_2}}{i_{F_1}} = L_0 (\alpha_{m_1} - \alpha_{m_2}) \quad (14)$$

oder mit unserem Ansatz (4a) für α , wenn wir noch setzen

$$E_{m_2} = E_{m_1} - \Delta E_m$$

$$\alpha_{m_1} - \alpha_{m_2} = \alpha_{m_1} b_{m_1} \left[1 - \left[\frac{1}{2} b_{m_1} - 1 \right] \frac{\Delta E_m}{E_{m_1}} \right] \frac{\Delta E_m}{\Delta E_{m_1}}. \quad (15)$$

Man erhält:

$$\ln \frac{i_{F_2}}{i_{F_1}} = \alpha_{m_1} L_0 b_{m_1} \left[1 - \left[\frac{1}{2} b_{m_1} - 1 \right] \frac{\Delta E_m}{E_{m_1}} \right] \frac{\Delta E_m}{\Delta E_{m_1}}. \quad (16)$$

Hieraus folgt in erster Näherung für die Durchschlagssenkung

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta E_m}{E_{m_1}} = \frac{1}{\alpha_{m_1} L_0 b_{m_1}} \ln \frac{i_{F_2}}{i_{F_1}} \quad (17)$$

und in zweiter Näherung:

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{\alpha_{m_1} L_0 b_{m_1}} \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{b_{m_1} - 1}{2} \right) \ln \frac{i_{F_2}}{i_{F_1}} \right] \frac{\Delta E_m}{E_{m_1}}} \cdot \ln \frac{i_{F_2}}{i_{F_1}}. \quad (18)$$

Wir sehen, daß die Durchschlagssenkung noch etwas stärker als logarithmisch mit der Fremdstromdichte zunimmt.

Was wir für unsere Zwecke ausnutzen wollen, ist die Spannungssenkung bei *sehr kleinen* Bestrahlungen. Sie erfolgt der Theorie nach bei reinem Raumladedurchschlag, *logarithmisch*. Für Bereiche von der Größenordnung von i_{F_1} der Anfangsfremdstromdichte läßt sich

$$\ln \frac{i_{F_2}}{i_{F_1}} = \ln \frac{i_{F_1} + \Delta i_{F_1}}{i_{F_1}} \simeq \frac{\Delta i_{F_1}}{i_{F_1}} \quad (19)$$

schreiben und die Durchschlagssenkung ergibt sich dann *proportional* dem Zuwachs der Fremdstromdichte Δi_{F_1} . Der Bereich des Proportionalen reicht

¹⁾ Entwickelt man das Verhältnis A_1/A_2 nach Potenzen von $\Delta E_m/E_{m_1}$, so erhält man ($b_{m_1} \gg 2$)

$$\frac{A_1}{A_2} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta E_m}{E_{m_1}} \left[b_{m_1} - 5 + \frac{6}{b_{m_1}^2} \right] + \frac{2}{b_{m_1}^2}. \quad (13)$$

Das zu 1 hinzutretende Korrekturglied ist klein gegen das beibehaltene Glied [vgl. (16)] $\alpha_{m_1} L_0 \cdot b_{m_1} \frac{\Delta E_m}{E_{m_1}}$ und kann daher vernachlässigt werden.

aber nur bis höchstens zur Verdopplung von i_{F1} . Dagegen haben wir bei schwacher Bestrahlung für den Ionendurchschlag eine Durchschlagssenkung proportional der Wurzel aus der Fremdstromdichte gefunden¹⁾. Es ist daher zu schließen, daß bei allen Schlagweiten und Drucken, bei denen bei schwachen Bestrahlungen sich einwandfrei eine Durchschlagssenkung proportional der Wurzel aus dem Fremdstrom ergibt, kein Raumladedurchschlag sondern ein Ionendurchschlag vorliegt. Ein Blick auf die Fig. 5,

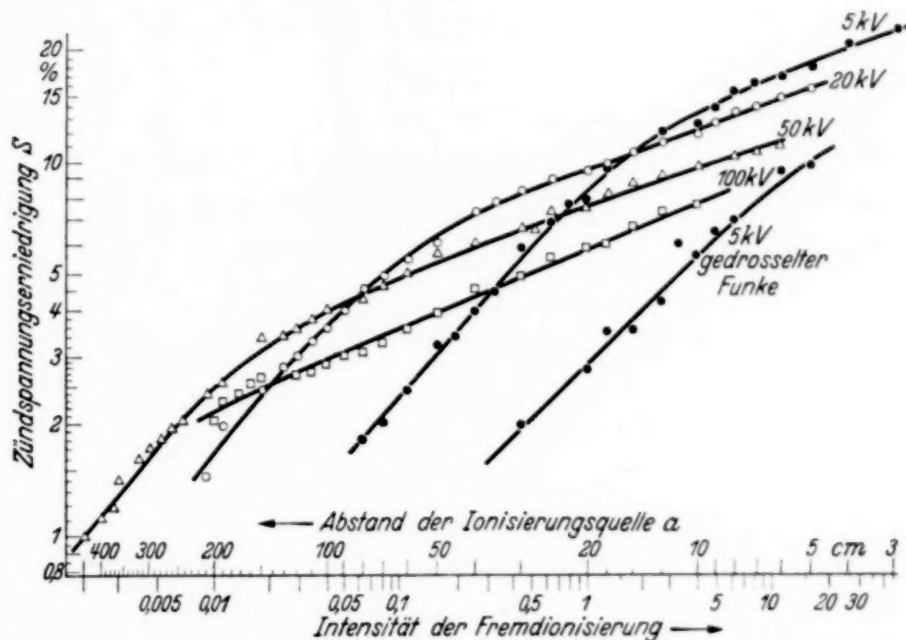


Fig. 5. Spannungssenkung und Bestrahlung. Doppelt logarithmische Auftragung. Bei den gewählten Maßstäben entspricht der Wurzel eine Gerade unter 45°.

die der Arbeit von Rogowski und Wallraff²⁾ entnommen ist, zeigt daher, daß wir es bei Atmosphärendruck und Luft wahrscheinlich noch bei 100 kV Durchschlagsspannung, bestimmt aber bei 50 kV mit einem Ionendurchschlag zu tun haben.

Auch der Zündstrom, der durch Formel (10) gegeben ist, zeigt Eigenschaften, die überraschen. Er ist nämlich von der Stärke der Bestrahlung praktisch unabhängig. Wir schreiben [vgl. (9) und (10)]:

$$\frac{i_{z1}}{i_{z2}} = \frac{i_{F1}}{i_{F2}} \cdot \frac{e^{\alpha_{m1} L_0}}{e^{\alpha_{m2} L_0}}. \quad (20)$$

¹⁾ Das Wurzelgesetz stammt aus der Arbeit W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrotechn. **27**, 362, 1935. Diese Arbeit geht zeitlich der Arbeit von W. Fucks, ZS. f. Phys. **92**, 467, 1934 voran, trotzdem sie später veröffentlicht wurde (vgl. die Fußnote S. 362, a. a. O.). — ²⁾ W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **97**, 758, 1935.

Benutzen wir nun unser Ergebnis (11) und (13), so können wir in weitgehender Näherung die rechte Seite von (20) gleich Eins setzen. Roh geurteilt wird also der Zündstrom von der Bestrahlung unabhängig (vgl. auch Fig. 3). Genauer geurteilt ist er gleich dem Verhältnis A_2/A_1 , das wir für große Werte von b_m der Formel (13) entnehmen können. Im Gegensatz hierzu hatten wir beim Ionendurchschlag gefunden:

$$i_z = \text{const} \cdot \sqrt{i_F}. \quad (21)$$

Während die Townsendsche Theorie den Zündstrom noch proportional der Fremdstromdichte ansetzte, während die durch Raumladung erweiterte Theorie einen Zündstrom proportional der Wurzel aus der Fremdstromdichte und somit eine erheblich abgeschwächte Abhängigkeit ergab, artet diese Abhängigkeit beim Raumladedurchschlag praktisch in eine Konstanz aus. Soweit wir sehen, liegen bisher keine Messungen im Gebiete größerer Schlagweiten vor, die eine Prüfung gestatten. Aber gerade, weil diese Beziehung ein so einfaches Ergebnis darstellt, wird es das Experiment leicht haben, über Vorliegen oder nicht Vorliegen eines Raumladedurchschlages eine Entscheidung zu fällen.

Zusammenfassende Kritik. Wir haben unseres Erachtens ein geradezu erdrückendes Beweismaterial zusammengetragen, daß die Raumladung nicht nur oberhalb der Wendepunktsfeldstärke, sondern noch in einem weiten Gebiet unterhalb derselben als auslösende Ursache des Durchschlages in den meisten Fällen auszuscheiden hat. Wenn überhaupt Raumladedurchschläge vorkommen, so sind sie an sehr große Fremdstromdichten oder an sehr große Schlagweiten gebunden. In allen übrigen Fällen haben wir es mit Ionendurchschlägen zu tun. Die vorangegangenen Betrachtungen geben mehrfache Mittel an, in Zweifelsfällen durch den Versuch eine Entscheidung herbeizuführen.

4. Durchschlagssenkung, Fremdstrom und Änderung der Elektronenionisierung beim Ionendurchschlag¹⁾.

Unter diesen Umständen richtet sich unser Interesse in erhöhtem Maße wieder dem Ionendurchschlag zu. Im folgenden wollen wir unsere früheren Ausführungen über seine Durchschlagssenkung in einigen Punkten ergänzen.

¹⁾ Zusatz bei der Korrektur. Wir hatten früher gefunden: 1. Nimmt γ mit der Feldstärke zu, so ist die Charakteristik beim Einelektronenfall (sehr schwache Bestrahlung) immer fallend. 2. Wird stärkere Bestrahlung verwandt, so liegt bei der genannten Voraussetzung die Charakteristik immer unterhalb der vorigen. 3. Der Zündstrom ist der Wurzel aus der Fremdstromdichte proportional.

Sehr schwache Bestrahlung. Wir fassen solch schwache Fremdionisierungen ins Auge, daß man noch nicht von einer eigentlichen Fremdstromdichte sprechen kann (vgl. Abschnitt 3, Tabelle 2). Dann vollzieht sich der Durchschlagsvorgang genau so oder doch angenähert so wie beim *Einelektronendurchschlag*. Es sollte also bei extrem schwacher Bestrahlung auch der Ionendurchschlag von der Stärke der Fremdionisierung unabhängig sein (Abschnitt 3, 2).

Schwache Bestrahlung. Hieran schließt sich das Gebiet schwacher Bestrahlung, für das sich eine Absenkung proportional der Wurzel aus der Fremdstromdichte ergab. Die Absenkung wird in diesem Gebiet verursacht durch eine Vergrößerung der positiven Ionisierung infolge der mit dem Vorstrom entstehenden Feldverzerrung.

Starke Bestrahlung. Wächst die Bestrahlung weiter, so muß infolge der sich immer mehr vergrößernden Feldverzerrung auch die Änderung der Elektronenionisierung in Betracht kommen. Da sie in erster Näherung vom Quadrat der Stromdichte abhängt und da auch bei der positiven Ionisierung bei stärkerer Feldverzerrung quadratische Glieder in der Stromdichte berücksichtigt werden müssen, so kann in diesem Gebiet die Berücksichtigung der Änderung der Elektronenionisierung gegenüber ihrer Vernachlässigung im *Charakter* der funktionalen Abhängigkeit zunächst noch keine Änderung hervorrufen. Es kann lediglich eine *Änderung in den*

4. Die Zündspannungsabsenkung steigt proportional dem Zündstrom und proportional der Wurzel aus der Fremdstromdichte (W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrotechn. **27**, 362, 1935; W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **97**, 758, 1935; **102**, 183, 1936). Unsere Gesetzmäßigkeiten haben durch eine eben erschienene sorgfältige Experimentaluntersuchung von R. Schade (ZS. f. Phys. **105**, 595, 1937) eine Bestätigung erfahren, mit einer Genauigkeit, wie man sie auf dem Gasentladungsgebiet selten antrifft (vgl. die der Arbeit Schades vorangestellte Inhaltsübersicht, in der unter „Ergebnisse“ unsere obigen vier Gesetzmäßigkeiten aufgeführt werden und die Fig. 7 bis 10 dieser Arbeit). Was die theoretische Behandlung der Zündspannungssenkung bei Schade anbelangt, so ist sie nicht nur, wie Schade sagt, in enger Anlehnung an die unserige erfolgt, sondern sie ist bei passender Umschreibung der Formeln mit der unserigen *identisch*. Sie kann daher weder anschaulicher noch strenger sein. Der einzige Unterschied besteht darin, daß wir die Ionengeschwindigkeit proportional der Wurzel, Schade sie proportional der ersten Potenz der Feldstärke ansetzt, was darauf hinausläuft, daß in unserer Formel (31) (ZS. f. Phys. **102**, 190, 1936) $k E^{1/2}$ [nach Formel (10a) daselbst] durch die Geschwindigkeit v ersetzt, und für letztere der proportionale Ansatz gewählt wird. — Schade bezeichnet abweichend von der bisherigen Gepflogenheit das Entladungsgebiet mit *merklicher Raumladung* als „Townsend-Gebiet“. Wir halten diesen Vorschlag für ungerechtfertigt, weil die Klärung der Vorgänge in diesem Gebiet (Zündpunkt und seine Umgebung) nicht von Townsend, zum mindesten nicht von Townsend allein stammt.

Zahlenwerten eintreten, und zwar so, daß, wie wir schon früher ausgeführt haben, oberhalb der Wendepunktsfeldstärke die Absenkung geschwächt¹⁾, unterhalb der Wendepunktsfeldstärke verstärkt wird.

Sehr starke Bestrahlung. Wir haben früher auch die Berechnung der Durchschlagssenkung bei sehr starken Bestrahlungen durchgeführt und sind dabei beim Ionendurchschlag (allerdings unter Vernachlässigung der Änderung der Elektronenionisierung) auf eine logarithmische Abhängigkeit gekommen. Auf die gleiche Abhängigkeit kamen wir auch beim reinen Raumladedurchschlag (vgl. Abschnitt 3). Nun wissen wir, daß, wenn erst bei stärkeren Feldverzerrungen und bei größeren Schlagweiten die Änderung der Elektronenionisierung in Betracht kommt, sie alsdann bald die Änderung der positiven Ionisierung übertrifft. Es ist daher zu erwarten, daß die in Formel (17) und (18) berechnete Durchschlagssenkung *im Bereich sehr starker Bestrahlung* den Hauptteil ausmacht und daher als formelmäßige Beschreibung der Absenkung bei starken Bestrahlungen und größeren Schlagweiten auch für den Ionendurchschlag ausreicht.

Durchschlagssenkung und Druck. Wir hatten früher im Bereich der Gültigkeit des Wurzelgesetzes (Ionendurchschlag) für die Spannungssenkung ΔU gefunden²⁾:

$$\frac{\Delta U}{U} = 2 \cdot \frac{\sqrt{1 + \frac{\ln z_1}{\alpha_d L_0}}}{b_d + 1 + \frac{\ln z_1}{\alpha_d L_0}} \sqrt{\frac{\alpha_d L_0 \cdot 2\pi}{\alpha_d k E_d^{3/2}}} \sqrt{i_F}. \quad (22)$$

z_1 ist eine Konstante, die sich aus dem Ansatz für die positive Ionisierung $\gamma = z_1 \cdot e^{-z_2/E}$ begründet. Der Index d bezieht sich auf die Durchschlagswerte ($i_F \rightarrow 0$). Es ist zu beachten, daß für ähnliche Funkenstrecken

¹⁾ Wir haben früher ausgeführt, daß hierdurch vielleicht „unter Umständen“ die Erhöhungen im Durchschlagswert, wie sie Fucks u. Seitz, ZS. f. Phys. **103**, 1, 1936, beobachtet haben, erklärt werden könnten. Dies ist aber, wie eine genauere Betrachtung gezeigt hat, nicht möglich. Denn tritt bei der Spannung U_1 und der Fremdstromdichte i_{F1} mit dem Zündstrom i_{z1} der Durchschlag ein, so heißt dies, daß der Ionisierungsanstieg mit weiter wachsendem Strom und weiter wachsender Feldverzerrung größer als 1 wird. Wird nun die Fremdstromdichte $i_{F2} > i_{F1}$ eingestellt, so ist bei der alten Spannung U_1 zweifellos der Strom $i > i_{z1}$, die Feldverzerrung somit auch größer wie vorhin, und somit müßte sich auch jetzt ein Ionisierungsanstieg größer als 1 ergeben. Es sollte daher U_1 schon jenseits und nicht, wie Fucks und Seitz beobachten, diesseits der Stabilitätsgrenze liegen. Die Versuche von Fucks und Seitz sind daher nur dann zu erklären, wenn man noch eine Einwirkung der Bestrahlung auf die α - oder γ -Werte annimmt. — ²⁾ W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **102**, 190, 1936, Formel (31).

$b_d; \alpha_d L_0$ an und für sich druckunabhängige Werte sind, wenigstens im Bereiche der Gültigkeit des Paschenschen Gesetzes. Der Wert von $\ln z_1$ ist nur kleinen Änderungen unterworfen, die wir vernachlässigen können. Für $\alpha_d \cdot k E_d^{3/2}$ kann man schreiben:

$$(\alpha_{d/p}) \cdot p \cdot \frac{(k_0)}{\sqrt{p}} \cdot \left(\frac{E}{p}\right)^{3/2} \cdot p^{3/2} = \text{const } p^2, \quad (23)$$

wo die in eine Klammer gesetzten α -Größen vom Druck nicht mehr abhängen. Somit wird:

$$\frac{\Delta U}{U} = \text{const } \frac{1}{p} \cdot \sqrt{i_F}. \quad (24)$$

Bei gleichbleibender Fremdstromdichte müßte also, wenn wir den Druck verändern, die Schlagweite aber so vergrößern, daß sich wieder dieselbe Durchschlagsspannung U ($i_F \rightarrow 0$) ergibt (ähnliche Funkenstrecken nach dem Paschenschen Gesetz), die Durchschlagssenkung im Bereich des Wurzelgesetzes *umgekehrt proportional* dem Druck *zunehmen*.

Bei Vernachlässigung der Änderung der Elektronenionisierung hatten wir früher gefunden, daß die Absenkung bei großen Fremdstromdichten für den Ionendurchschlag nur logarithmisch zunimmt. Die Ablösung vom Wurzelgesetz erfolgte aber dem Versuch nach merklich später, als es die Rechnung ergab. Diese Unstimmigkeit ist unseres Erachtens durch unseren Ansatz

$$\gamma = z_1 e^{-\frac{z_2}{E}} \quad (25)$$

begründet. Für die Feldstärke E_k an der Kathode schrieben wir¹⁾: $E_k = E_d + ri - \Delta E$. Entwickelt man nun den Ausdruck (25) für die Umgebung der Durchschlagfeldstärke nach Potenzen von $(ri - \Delta E)$, so legt der genannte Ansatz in bestimmter Weise die dritten und höheren Glieder der Entwicklung im Verhältnis zu dem mit $(ri - \Delta E)$ behafteten proportionalen zweiten Gliede, dessen Berücksichtigung auf das Wurzelgesetz führt, fest. Aus der genannten Unstimmigkeit zwischen Rechnung und Experiment ist zu schließen, daß die Zunahme von γ mit der Feldstärke weit langsamer vor sich geht, als es der Ausdruck (25) voraussetzt. Ein Teil der Unstimmigkeit wird natürlich, wie bereits ausgeführt, durch die seinerzeit vernachlässigte Änderung der Elektronenionisierung verursacht. Spätere Rechnungen würden daher vorteilhafter an der im Weitdurchschlagsgebiet gültigen Beziehung $\gamma = e^{-\alpha_d L_0}$ anknüpfen und daher die Änderungen von γ unmittel-

¹⁾ W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **102**, 187, 1936, Formel (17).

bar aus der experimentell bestimmbar Durchschlagsskurve ($L_0 - E$) und der experimentell aufzunehmenden α -Kurve berechnen¹⁾.

5. Ausbildung der Feldverzerrung.

Kürzlich hat G. Schade²⁾ Messungen über die zum Aufbau von Glimmentladungen erforderliche Zeit mitgeteilt und hervorgehoben, daß dieser im wesentlichen im *unverzerrten* Feld erfolgt. Die von uns berechnete Absenkung der Durchschlagsspannung setzt aber im Gegensatz hierzu *Feldverzerrungen* voraus. Es könnte scheinen, als ob hier ein Gegensatz vorliegt. Dies ist aber keineswegs der Fall.

Die Größe der Feldverzerrung ist der Stromdichte proportional (vgl. Formel 2), gleichgültig, ob wir uns im Durchschlagspunkt oder bereits im instabilen Teil befinden, der zur Glimmentladung führt. Wenn eine im Entstehen begriffene Glimmentladung bei 10^{-5} bis 10^{-4} A unterbrochen wird, so hat sie dieselben Feldverzerrungen, die auch beim Durchschlag auftreten, wenn durch passend eingestellten Fremdstrom dafür gesorgt wird, daß der Zündstrom von der eben genannten Größe ist. Im allgemeinen sind die Feldverzerrungen im Durchschlagspunkt prozentual genommen klein und ungefähr von derselben Größe wie die prozentuale Durchschlagssenkung³⁾. Letztere ist also ein *empfindliches* Maß für die Feldverzerrung. Im Gegensatz hierzu kommt bei der Messung der Aufbauzeit die Wirkung von Feldverzerrungen, wie man sich leicht überzeugt, überhaupt nur mit einem *geringen Gewicht* zur Geltung⁴⁾, zum mindesten anfänglich, und dieses kann noch stark herabgedrückt werden, wenn, wie dies bei Schade der Fall war, der Funkenstrecke ein Widerstand vorgeschaltet wird. Die entstehende Feldverzerrung verstärkt zwar den Ionisierungsanstieg an-

¹⁾ Es ergibt sich:

$$\left(\frac{d\gamma}{dE}\right)_{E=E_d} = -e^{-\alpha_d L_0} \cdot \alpha_d L_0 \left[b_d + \frac{1}{L_d} \left(\frac{dL_0}{dE}\right)_{E=E_d} E_d \right].$$

Der Index d bezeichnet Durchschlagswerte. Der Betrag $\left(\frac{dL_0}{dE}\right)_{E=E_d}$ ist der experimentell aufzunehmaren Durchschlagsskurve (Elektrodenabstand—Durchschlagsfeldstärke) zu entnehmen.

²⁾ G. Schade, ZS. f. Phys. **104**, 487, 1937.

³⁾ W. Rogowski u. A. Wallraff, ebenda **97**, 785, 1936.

⁴⁾ Ist M der Ionisierungsanstieg, τ_0 die Dauer eines Ionisierungsspiels, i_F die Fremdstromdichte, so hat im p -ten Ionisierungsspiel (bei $M = \text{const}$) der nach einer geometrischen Reihe ansteigende Strom den Wert

$$i = i_F e^{\alpha L_0} [1 + M + M^2 + \dots + M^p] = i_F e^{\alpha L_0} \frac{M^{p+1} - 1}{M - 1}.$$

fänglich proportional i . Der am Widerstand erfolgende Spannungsabfall setzt aber anfänglich proportional i den Ionisierungsanstieg herab. Zur Geltung kommt also für die Änderung des Ionisierungsanstiegs und für beschleunigten Raumladungsaufbau nur ein unter Umständen bescheidener Differenzbetrag. Wir berechnen die Feldverzerrungen bei Schade kurz vor Abbrechen seines jeweiligen Versuches aus den von ihm angegebenen Daten zu etwa 10%. Berücksichtigt man dies, so bilden die Schadeschen Messungen eine wertvolle Stütze der von uns vertretenen Anschauungen über Durchschlag (vgl. auch die Fußnote S. 224 und 225).

Wird gesetzt $p = t/\tau_0$ und übertrifft $M = 1 + \varepsilon$ nur wenig den Wert 1 (geringfügige Instabilität), so kann man schreiben

$$t = \frac{\tau_0}{\varepsilon} \ln \left(1 + \varepsilon \frac{i}{i_F e^{\alpha L_0}} \right)$$

(W. Rogowski, ZS. f. Phys. **100**, 24, 1936; Schade, a. a. O.). Ist M nicht konstant und steigt M z. B. bei höheren Gliedern p infolge Feldverzerrung etwas an, so ändert dies die Gesamtsumme und den Wert von t nur wenig.

Über die Auslöschung der Joddampffluoreszenz in magnetischen Feldern.

Von Ewa Scholz in Warschau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1937.)

Mit Hinsicht auf die Abweichungen der Meßergebnisse von Genard vom Van Vleck'schen Gesetz bei kleinen Magnetfeldstärken wurden Untersuchungen der Auslöschung der mit der Hg-Linie 5462 Å erregten Joddampffluoreszenz bei kleinen Feldstärken unterhalb von 20000 Gauß unternommen. — Es wurden die Linien + 1 und + 3 der Resonanzserie ausgemessen und es ergab sich eine vollständige Übereinstimmung mit der Theorie von Van Vleck.

Nach der Theorie von Van Vleck¹⁾ wird die Auslöschung der Joddampffluoreszenz durch magnetische Felder einer Störung des stabilen erregten Elektronenniveaus durch ein für gewisse r -Werte sehr nahe gelegenes instabiles Niveau zugeschrieben.

Diese zwei Niveaus, das stabile und instabile, bilden die A -Dublett-komponenten $^3\Pi_{ou}^+$ und $^3\Pi_{ou}^-$ des Niveaus $^3\Pi$. Zwischen diesen Niveaus wird durch das magnetische Feld eine Kopplung hervorgerufen, die infolge der Durchbrechung der Auswahlregel $\Delta J = 0$ zur Prädissoziation führt. Aus der Theorie von Van Vleck folgt, daß alle Oszillationsterme sowie alle Rotationsterme einer gegebenen Resonanzserie dieselbe Abschwächung aufweisen müssen. Van Vleck charakterisiert die Auslöschung durch das Verhältnis

$$Q = \frac{I - I_m}{I}$$

und gibt die Funktion Q von H in der Form an

$$Q = \frac{b \cdot H^2}{a + b \cdot H^2},$$

wo a und b Konstante sind.

Genard²⁾, der die Auslöschung bis zu Feldstärken von 42500 Gauß untersucht hat, hat festgestellt, daß die Abschwächung der Oszillationsterme + 1 und + 3 der durch die Hg-Linie 5462 Å erregten Resonanzserie tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist, dasselbe gilt von der Abschwächung der Rotationsdublett-komponenten³⁾. Die Gleichung von Van Vleck kann man in der Form schreiben:

$$\frac{H^2}{Q} = \frac{a}{b} + H^2.$$

¹⁾ J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **40**, 544, 1932. — ²⁾ J. Genard, C. R. **197**, 1104, 1933. — ³⁾ J. Genard, ZS. f. Phys. **77**, 794, 1932.

Die graphische Darstellung dieser Gleichung im Koordinatensystem $(H^2, H^2/Q)$ ergibt eine Gerade mit dem Richtungskoeffizienten gleich 1 und dem Ordinatenachsenabschnitt a/b . Genard erhielt, indem er in diesem Koordinatensystem seine Meßpunkte auftrug, tatsächlich eine Gerade mit dem erwähnten Richtungskoeffizienten, aber erst für H -Werte oberhalb von 20000 Gauß. Für kleinere Feldstärken lagen die Meßpunkte nicht auf der Geraden und wiesen eine viel kleinere Auslöschung auf, als nach dem Verlauf der Geraden bei ihrer Verlängerung bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse H^2/Q zu erwarten wäre. Die Extrapolation der Geraden ergab für a/b den Wert 400 (H in Kilogauß).

Die graphische Darstellung der Funktion Q von H ergibt eine zur Ordinatenachse H in den Punkten 0 und ∞ tangentielle Kurve, die außerdem einen Umkehrpunkt für $Q = \frac{1}{4}$ aufweisen soll. An diesem Punkt erfüllt die Feldstärke die Gleichung $H = \sqrt{\frac{a}{3b}}$, aus der man den Wert von a/b berechnen kann. Die graphische Darstellung von Genards Meßpunkten im Koordinatensystem (H, Q) ergab die zu erwartende Kurve, der errechnete Wert von a/b betrug 675. Es sei bemerkt, daß der Umkehrpunkt in dem Gebiet gelegen war, in welchem angeblich die Gleichung von Van Vleck nicht erfüllt war ($H = 15000$ Gauß).

Genard spricht die Vermutung aus, daß für H -Werte unterhalb von 20000 Gauß ein noch unbekannter Effekt mitspielt, der bei größeren Feldstärken keine Bedeutung hat. Mit Hinsicht auf die Wichtigkeit dieser Abweichung vom Van Vleckschen Gesetz, wenn sie wirklich reell sein sollte, wurden Untersuchungen der Auslöschung der mit der Hg-Linie 5462 Å erregten Joddampffluoreszenz bei kleinen Feldstärken, unterhalb von 20000 Gauß, unternommen. Da bei diesen Feldstärken die Auslöschung schwach ist, mußten die Messungen außerordentlich sorgfältig ausgeführt werden. Die weiter unten angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus vier Meßserien, von denen jede sieben Spektren umfaßte.

Das den Joddampf enthaltende Gefäß hatte die Gestalt einer Glasröhre von 1 cm Durchmesser und 15 cm Länge und war am Ende durch ein planes Glasfenster abgeschlossen.

Es wurde eine Niederdruck-Quecksilberlampe mit vertikaler Leucht säule von ungefähr 12 cm Länge angewendet, die mit 20 Amp. Gleichstrom von 120 Volt gespeist wurde. Die Lampe war oberhalb des Elektromagneten in einer Entfernung von ungefähr 50 cm angebracht, um einen eventuellen Einfluß des Feldes zu vermeiden. Das erregende Licht wurde längs der

Lampenachse mittels zweier Objektive, von denen das zweite ein Mikroskopobjektiv war, gesammelt (Fig. 1) und fiel durch das Fenster des Fluoreszenzgefäßes auf den Joddampf. Das Fluoreszenzgefäß befand sich zwischen den

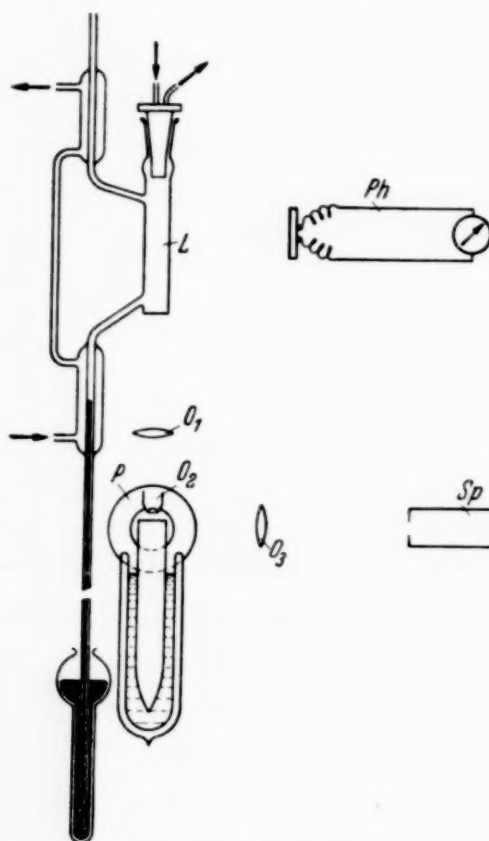


Fig. 1. Anordnung der Apparaturteile (schematisch).

L eine Quecksilberlampe, *O*₁ und *O*₃ gewöhnliche Glaslinsen, *O*₂ Mikroskopobjektiv, *Ph* Sperrphotozelle, *Sp* Glasspektrograph, *P* Magnetischer Polschuh.

Polen des Elektromagneten, sein zweites Ende befand sich in einem Dewar-Gefäß mit Wasser von 17,5 bis 19° C. Der Querschnitt des Magnetfeldes betrug 2 cm², die Polentfernung 1,3 mm.

Das auf den Spalt des Spektrographen fallende Fluoreszenzlicht kam aus dem gänzlich homogenen Magnetfeld. Es wurde ein Glasspektrograph von kleiner Dispersion — ungefähr 80 Å pro mm im gelbgrünen Spektralgebiet — angewandt. Es war sehr wichtig, die Intensität der Strahlung der Quecksilberlampe während einer Aufnahmeserie konstant zu halten. Deshalb beschränkte man sich nicht auf die Kontrolle der Stromintensität der Lampe mittels eines hochempfindlichen Amperemeters, sondern es wurde außerdem eine mit einem empfindlichen Zeigergalvanometer verbundene Photozelle aufgestellt, auf deren lichtempfindliche Schicht das

Licht der Hg-Lampe entweder direkt oder nach Passieren eines Grünfilters fiel. Im letzten Fall wurden nur die Intensitätsschwankungen der erregenden grünen Hg-Linie beobachtet.

Auf jeder Platte wurde das Fluoreszenzspektrum, d. h. die Resonanzserie der nicht aufgelösten Dubletts zuerst ohne Magnetfeld, dann bei den Feldstärken 10042, 13889, 15899, 17537, 18410 Gauß, endlich wieder ohne Magnetfeld aufgenommen. Außerdem wurden auf jeder Platte Intensitätsmarken hergestellt, indem ein kontinuierliches Spektrum durch das Stufenfilter von Zeiss mitphotographiert wurde. Die Expositionszeit für jedes Spektrum betrug 2 Stunden. Die Ausmessungen und Rechnungen wurden für die Linien + 1 und + 3 ausgeführt; die Linie + 5 eignete sich nicht zur Ausmessung trotz hinreichender Intensität, da sie sich den gestreuten,

infolge der kleinen Dispersion nicht aufgelösten gelben Hg-Linien der Lampe überlagerte.

Tabelle 1.

Scholz			Genard		
H	+1	+3	H	+1	+3
0	100	100	0	100	100
			6 600	98	95
			9 900	96	90
10 042	78	79			
13 889	63	65			
			14 900	75	75
15 899	54	55			
17 573	51	51			
18 410	49	50			
			19 600	53	57

Die Mittelwerte der Ausmessung von vier Platten sind in nachstehender Tabelle 1 zusammengestellt: die angegebenen Zahlenwerte bedeuten die Intensität der einzelnen Linien bei gegebenen Feldstärken, wobei die Intensität ohne Feld gleich 100 angenommen wurde. Wie man ersieht, sind die relativen Intensitäten beider Linien innerhalb der Fehlergrenzen gleich. In der Tabelle sind auch die Ergebnisse von Genard für schwache Feldstärken angegeben. Ein Vergleich der Meßwerte zeigt, daß die Ergebnisse von Genard eine viel kleinere Auslöschung der Fluoreszenz anzeigen. So z. B. erhält Genard für die Linie +1 die Intensität 75 bei $H = 14900$,

während nach der Verfasserin die Intensität 77 schon bei $H = 10042$ erreicht wird. Die Intensität 53 erhält Genard bei $H = 19600$, während nach der Verfasserin diese Intensität der Feldstärke $H = 15899$ entspricht.

Diese Unterschiede treten besonders deutlich in Erscheinung bei graphischer Darstellung der Ergebnisse im Koordinatensystem ($H^2, H^2/Q$) (Fig. 2). Aus der Figur ist ersichtlich, daß bei schwachen Feldstärken die aus den

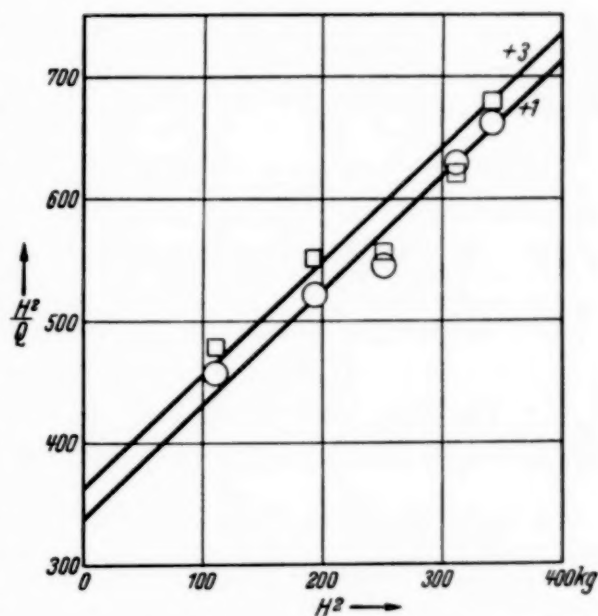


Fig. 2. Die Abhängigkeit des Quotienten H^2/Q von H^2 für die Linien +1 und +3 der Resonanzserie.

Messungen der Verfasserin erhaltenen Punkte im Einklang mit der theoretischen Formel auf einer geraden Linie liegen.

Die graphische Darstellung im Koordinatensystem (QH) Fig. 3; der in der Tabelle angeführten Zahlenwerte ergibt; im Einklang mit der Gleichung

von Van Vleck einen Umkehrpunkt bei $Q = 23$. Diesem Punkt entspricht eine Feldstärke

$$H = 10600 \text{ Gauß.}$$

Da im Umkehrpunkt

$$H = \sqrt{\frac{a}{3b}} \text{ beträgt, so}$$

kann man, wenn man H aus den experimentellen Daten entnimmt, den Wert des Quotienten a/b bestimmen. Man erhält $a/b = 337$. Derselbe Wert kann aus der Kurve (Fig. 2) als Ordinate des Punktes $H = 0$ abgelesen werden.

Für die Linie + 1 ist $a/b = 340$; für die Linie

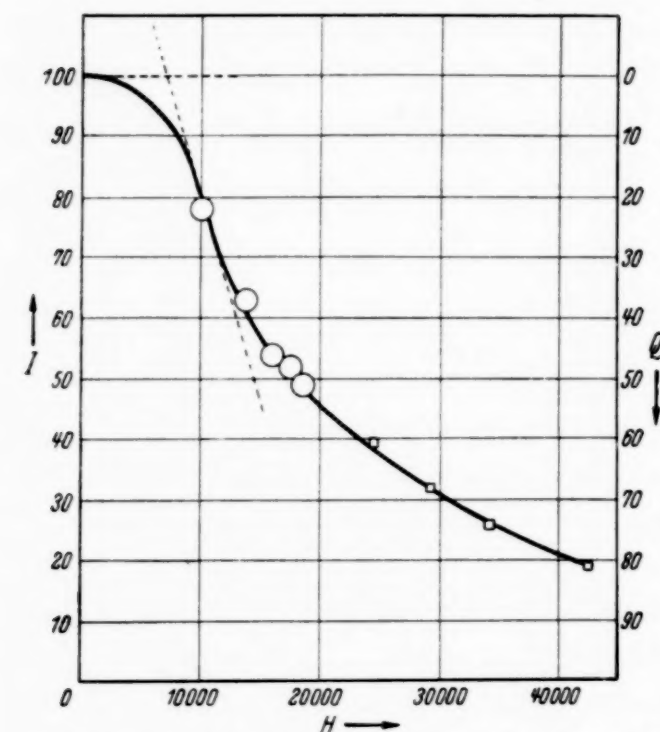


Fig. 3. Die Abhängigkeit der Intensität I bzw. der Abschwächung Q von der Feldstärke H^2 . Die Quadrate bezeichnen die von Genard, die Kreise die von der Verfasserin vermessenen Punkte.

+ 3 beträgt der Quotient 360. Der Mittelwert 350 ist also im Einklang mit dem aus dem Umkehrpunkt der Kurve Fig. 3 errechneten Zahlenwert.

Die auf ähnliche Weise aus den Ergebnissen von Genard erhaltenen Werte für a/b unterscheiden sich bedeutend voneinander, sie betragen nämlich 675 und 400.

Es sei darauf hingewiesen, daß Genard aus der Kurve ($H^2, H^2/Q$) mittels Extrapolation für a/b den Mittelwert 400 gefunden hat. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit erhält man $a/b = 350$. Das weist darauf hin, daß beide Geraden, obwohl gleichgerichtet, dennoch gegeneinander verschoben sind. Dieses kann durch die Verschiedenheit der Arbeitsbedingungen verursacht sein (Fig. 4).

Es ist schwer zu sagen, welche Ursachen in der Arbeit von Genard eine zu kleine Auslöschung der Fluoreszenz bei schwachen Feldstärken

ergeben konnten. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit weisen darauf hin, daß man mit hinreichender Sicherheit behaupten kann, daß das Gesetz

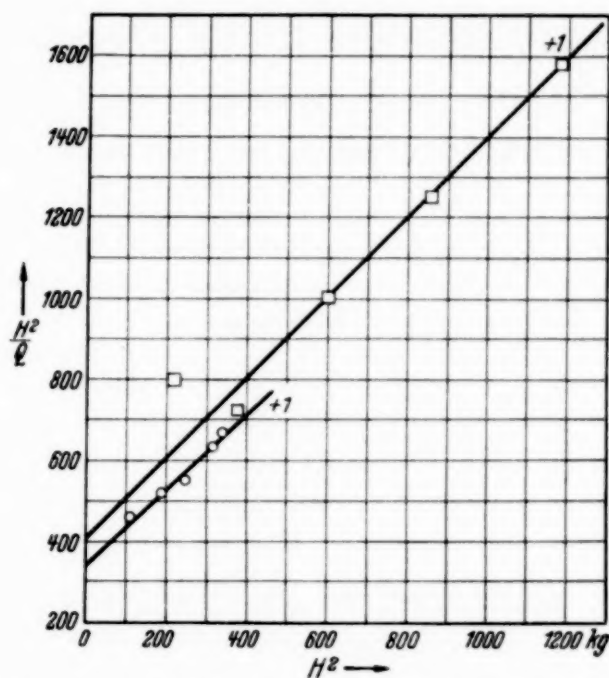


Fig. 4. Zusammenstellung der von Genard und von der Verfasserin gefundenen Daten für die Linie + 1 der Resonanzserie. Die Quadrate bezeichnen die von Genard, die Kreise die von der Verfasserin ermittelten Punkte.

von Van Vleck für die Abhängigkeit der Auslöschung Q von der Feldstärke H im ganzen Bereich der angewandten Feldstärken, also bis zu 42600 Gauß, gültig ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für seine wertvollen Ratschläge, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit erteilt hat, sowie Herrn Dr. Doz. Kapuściński für sein Interesse an der Arbeit herzlichst zu danken.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Josef Pilsudski-Universität.

Atomumwandlungen durch γ -Strahlen.

Von **W. Bothe** und **W. Gentner** in Heidelberg.

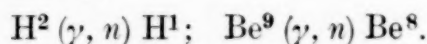
Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1937.)

Die γ -Strahlen von rund 17 e-MV, welche durch Beschießen von Lithium mit Protonen entstehen, vermögen in gewissen Substanzen künstliche Radioaktivität hervorzurufen. So weit die bisherigen Versuche reichen, besteht der Prozeß in der photoelektrischen Abspaltung eines Neutrons. An Hand der neuen Umwandlungen können einige ihrer Halbwertszeit nach schon bekannte radioaktive Kerne eingeordnet werden. Einige neue radioaktive Kerne werden aufgefunden.

Beim Brom wird die Isomerie zweier Kerne sichergestellt.

1. Ziel der Versuche.

Während die Zahl der bekannten Kernreaktionen, welche durch Beschießung mit Teilchen hervorgerufen werden, schon rund 200 beträgt, waren bisher nur zwei Fälle von Kernumwandlungen durch γ -Strahlen bekannt. In diesen beiden Fällen handelt es sich um die „photoelektrische“ Abspaltung eines Neutrons¹⁾:



Alle Versuche, weitere Prozesse dieser Art mit den härtesten natürlichen γ -Strahlen, denen des RaC und ThC'' hervorzurufen, sind fehlgeschlagen¹⁾. Dies hat seinen einfachen Grund darin, daß die Ablösearbeit eines Neutrons bei den höheren Kernen um ein beträchtliches die Quantenenergie der genannten γ -Strahlen übersteigt. Dies ist schon nach der Größe der Packungsanteile zu vermuten, die ja, wenn man sie auf Protonen und Neutronen bezieht, ein direktes Maß für die mittlere Bindungsenergie eines Protons oder Neutrons darstellen und etwa 8 bis 9 e-MV entsprechen. Besonders augenfällig wird dieser Sachverhalt aber dargetan durch die hohen Quantenenergien der γ -Strahlen, welche umgekehrt bei der Anlagerung von langsamen Neutronen an Atomkerne entstehen. Diese γ -Energien zeigen nach Fleischmann²⁾ und Kikuchi³⁾ einen auffallend regelmäßigen Gang mit der Ordnungszahl und liegen bei den höheren Kernen durchweg über 3 e-MV. Dabei stellt diese Zahl, wegen der Zersplitterung der Gesamt-

¹⁾ J. Chadwick u. M. Goldhaber, Nature **134**, 237, 1934; Proc. Roy. Soc. London (A) **151**, 479, 1935; L. Szilard u. T. A. Chalmers, Nature **134**, 494, 1934. — ²⁾ R. Fleischmann, Naturwiss. **24**, 77, 1936; ZS. f. Phys. **103**, 113, 1936. — ³⁾ S. Kikuchi, K. Husimi, H. Aoki, Nature **137**, 992, 1936; Proc. Phys. Math. Soc. Japan **18**, 188, 1936.

energie in mehrere Quanten, nur eine untere Grenze für die Bindungsenergie dar. Dagegen hat die Th C'' γ -Strahlung bekanntlich nur 2,6 e-MV.

Nun kann man zwar wesentlich härtere γ -Strahlen durch künstliche Kernumwandlungen erzeugen, aber ihre Intensität bleibt im allgemeinen weit hinter derjenigen natürlicher γ -Strahlenquellen zurück. Da der Wirkungsquerschnitt für Kernphotoeffekte nicht sehr viel größer als 10^{-27} cm^2 zu erwarten ist, so bestand nicht viel Aussicht, die durch solche γ -Strahlen abgespaltenen Kernneutronen sicher nachweisen zu können, zumal die Nachweismethoden für Neutronen nur wenig empfindlich sind. Viel günstiger liegen aber die Verhältnisse, wenn durch den Kernphotoeffekt ein radioaktiver Kern entsteht. Der Nachweis der Radioaktivität ist so viel leichter, daß man hoffen konnte, auf diesem Wege weitere Kernumwandlungen durch γ -Strahlen zu finden. Dies gelang in der Tat, und die so gefundenen Umwandlungen dürften in mancherlei Beziehung Interesse bieten.

Bei diesen Versuchen wurde die γ -Strahlung benutzt, welche durch Beschießen von Li^7 mit Protonen von 440 kV resonanzartig entsteht¹⁾. Ihre Energie, rund 17 e-MV²⁾, ist die höchste bisher verfügbare γ -Energie, sie beträgt rund das Doppelte der in Frage kommenden Ablöseenergien.

2. Versuchsanordnung.

Die Anordnung zur Herstellung der γ -Strahlen ist schon früher beschrieben worden³⁾. Die Protonenstrahlen wurden in einem Wienschen Rohr aus Porzellan erzeugt. Die Ionenquelle war im wesentlichen die von Oliphant und Lord Rutherford⁴⁾ angegebene, z. T. mit der von Seemann⁵⁾ erfundenen Verbesserung. Die Spannung (bis 600 kV) lieferte ein elektrostatischer Generator nach van de Graaff. Der Strom im Ionenstrahl betrug bis 50 μA , wovon etwa zwei Drittel auf Atome, der Rest auf Molekeln entfiel. Fig. 1 zeigt das untere Ende der Röhre. F ist ein Metallzylinder, auf dessen Boden ein Schälchen mit einer dicken Schicht von Lithiummetall liegt, auf welches die Protonen auftreffen. Der Brennfleck wurde auf etwa 0,7 cm Durchmesser eingestellt. Der Zylinder war über ein Mikroamperemeter geerdet. Damit dieses den wirklichen Strom des Kanal-

¹⁾ M. A. Tuve, L. R. Hafstad u. O. Dahl, Naturwiss. **24**, 625, 1936; L. R. Hafstad, N. P. Heydenburg u. M. A. Tuve, Phys. Rev. **50**, 504, 1936; L. R. Rumbaugh u. L. R. Hafstad, ebenda **50**, 681, 1936. — ²⁾ L. A. Delsasso, W. A. Fowler u. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **51**, 391, 1937. — ³⁾ W. Bothe u. W. Gentner, ZS. f. Phys. **104**, 685, 1937. — ⁴⁾ M. L. E. Oliphant u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 259, 1933. — ⁵⁾ H. Seemann, G. Orban, Ann. d. Phys. **23**, 137, 1936.

strahles anzeigt, mußten durch einen auf -80 Volt geladenen Metallring E die Sekundärelektronen am Austritt aus dem Zylinder gehindert werden. Zur Kontrolle der γ -Intensität war noch in 80 cm Abstand ein Zählrohr von

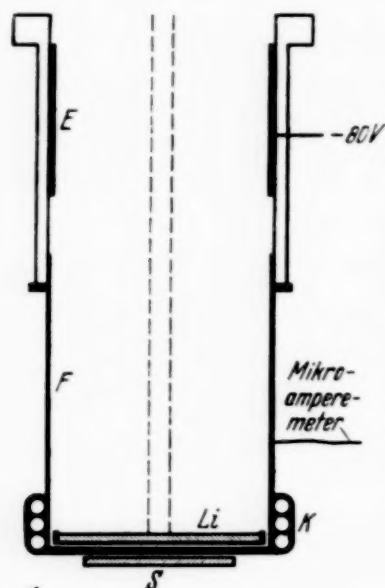


Fig. 1. Versuchsanordnung.

2×5 cm aufgestellt. Obwohl dieses durch $1,5$ cm Blei gegen Röntgenstrahlen geschützt werden mußte, gab es noch bis 200 Ausschläge pro Minute, die von der γ -Strahlung des Li herrührten. Die zu bestrahlenden Substanzen S wurden in genügend dicker Schicht unmittelbar unter den Boden des Zylinders F gebracht. Die Bestrahlungszeiten betrugen bisher nicht mehr als 1 Stunde, außer in einigen später besonders aufgeführten Fällen, wo besonderer Anlaß vorlag, mehrstündige Bestrahlungen vorzunehmen.

Zur Messung der Radioaktivität diente ein Zählrohr mit einem Fenster von $1,1 \times 3,1$ cm² Fläche aus Glimmer von 10 mg/cm², vor welches die bestrahlten Substanzen gebracht wurden. Der Nulleffekt dieses Zählrohres in einem einseitig offenen Bleipanzer betrug 15 /min.

3. Positive Ergebnisse¹⁾.

Die folgenden Elemente wurden in der angegebenen Weise untersucht: Li (als LiF), C, N (als NaN₃), O (verschiedene Oxyde), F (als LiF und CaF₂), Na (als NaN₃ und NaCl), Mg, Al, Si, **P**, S, Cl (als NaCl), K (als KCl), Ca, Ti (als TiO₂), V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, **Cu**, **Zn**, **Ga**, As, Se, **Br** (als NaBr und C₂H₅Br), Rb (als RbCl), Sr (als SrO), Y (als Y₂O₃), Zr (als ZrCl₄ und ZrO₂), Nb (als Nb₂O₅), **Mo**, Re, Rh, Pd, **Ag**, Cd, **In**, Sn, **Sb**, **Te**, J, Cs (als CsCl), Ba (als BaO), La (als La₂O₃), Ce (als CeO₂), Sm (als Sm₂O₃), Gd (als Gd₂O₃), Ta, W, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl (als TlCl), Pb, Bi. Bei einigen Elementen, namentlich bei K, Rb, La, Ce, Sm wurden die Messungen beeinträchtigt

¹⁾ Bereits mitgeteilt in Naturwiss. **25**, 90, 126, 191 u. 284, 1937. Gegenüber den dort angegebenen Werten der Halbwertzeiten sind die im folgenden mitgeteilten durch weitere Messungen etwas verbessert. Die Unterschiede sind durchweg gering, bis auf Tantal. Die ersten, positiven Ergebnisse waren mit einer Ta-Elektrode aus einer alten Ventilröhre erhalten worden. Spätere Messungen mit reinem Ta-Pulver zeigten jedoch keinen Effekt. Vermutlich war das zuerst benutzte Ta-Blech, obwohl ursprünglich rein, beim Gebrauch in der Röhre mit Molybdän verunreinigt worden.

durch die natürliche bzw. die durch Verunreinigungen eingeschleppte Radioaktivität. Von Y, Zr, Nb, die ebenfalls leicht radioaktiv verunreinigt sein können, gelang es, verhältnismäßig inaktive Verbindungen zu erhalten.

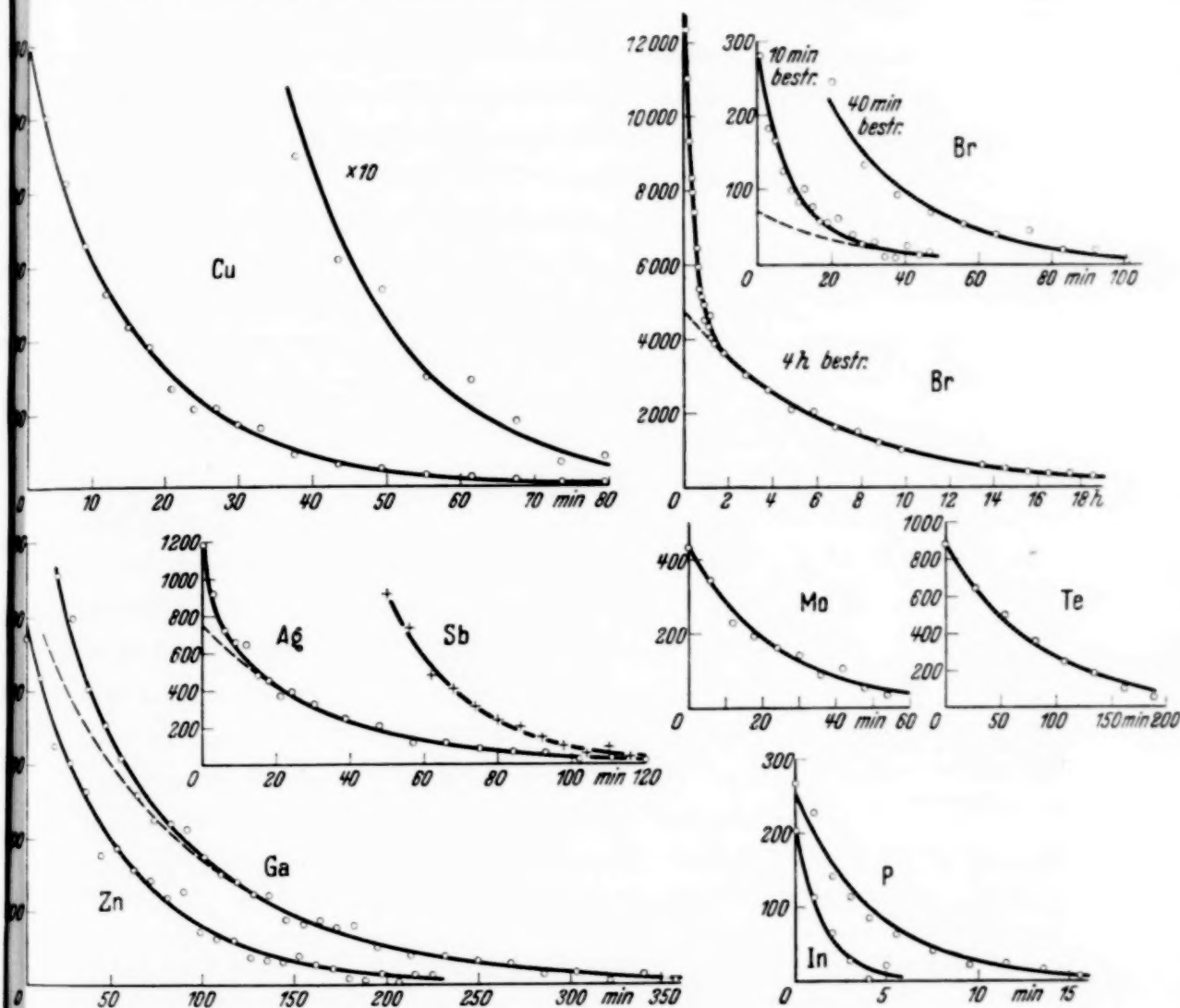


Fig. 2. Abfallskurven der künstlichen Radioaktivität.

Die Elemente, bei welchen Radioaktivität nach Bestrahlung festgestellt werden konnte, sind in obiger Aufzählung fett gedruckt. Es sind nur solche Fälle positiv gewertet, wo die Halbwertszeit wenigstens angenähert bestimmt werden konnte. Die gemessenen Anfangsintensitäten der Radioaktivität waren dabei durchweg größer als der Nulleffekt des β -Zählrohres und betrugen im günstigsten Falle (Cu) etwa das 20fache desselben.

Bevor diese Fälle im einzelnen besprochen werden, seien noch einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. In den Fällen, wo gleichzeitig mehrere Halbwertszeiten auftreten (Ga, Br, Ag), lassen sich diese durch

Analyse einer einzigen Abklingungskurve nur recht ungenau bestimmen, sofern die Halbwertzeiten nicht sehr verschieden sind. Deshalb wurden hier stets mehrere Kurven aufgenommen mit verschiedenen Bestrahlungszeiten, so daß das Mischungsverhältnis der radioaktiven Isotope variierte. Auf diese Weise wird erheblich größere Sicherheit erreicht. Im übrigen wurden die bei den Halbwertzeiten T angegebenen *mittleren* Fehler nach der Berechnungsweise von Peierls¹⁾ abgeschätzt. Die wichtigsten Abfallskurven sind in Fig. 2 wiedergegeben.

Bei der Feststellung der jeweils vorliegenden Kernprozesse wurden drei Möglichkeiten ins Auge gefaßt: Abspaltung eines Neutrons (γ, n),

eines Protons (γ, p) oder eines α -Teilchens (γ, α). Zur Entscheidung wurden einerseits die Stabilitätsverhältnisse der in Frage kommenden Produkte (soweit sie bekannt sind), andererseits das chemische Verhalten der Radioaktivität herangezogen.



Fig. 3. Radioaktivität von Cu in Abhängigkeit von der Röhrenspannung.

In allen Fällen überzeugten wir uns, daß es wirklich die γ -Strahlung des Lithiums war, welche die Radioaktivität hervorrief. Hierzu wurde die Röhrenspannung variiert im Gebiet des bekannten scharfen Resonanzanstieges dieser γ -Strahlung, welcher bei 440 kV liegt. Stets folgte die Radioaktivität diesem Resonanzanstieg; als Beispiel zeigt Fig. 3 die Radioaktivität des Kupfers in Abhängigkeit von der Röhrenspannung.

Hierdurch ist die Möglichkeit ausgeschlossen, daß etwa ungewollte Neutronenstrahlen bei dem Vorgang mitgewirkt hätten.

Phosphor. $T = 3,0 \pm 0,2$ min. Abspaltung eines Protons oder α -Teilchens aus P^{31} würde zu einem als stabil bekannten Kern führen. Dagegen führt Abspaltung eines Neutrons zu P^{30} , dessen Halbwertzeit bekannt ist, zu 2,9 bis 3,2 min²⁾. Hiernach liegt der Prozeß $P^{31}(\gamma, n)P^{30}$ vor.

Kupfer. $T = 10,5 \pm 0,3$ min. Heyn³⁾ hat kürzlich durch einen $(n, 2n)$ -Prozeß, also durch „Stoßionisation“, aus Kupfer das Isotop Cu^{62} gewinnen und identifizieren können und dafür die Halbwertzeit $10,5 \pm 0,5$ min (Fehlergrenze) gefunden. Die Übereinstimmung ist so gut, daß der Prozeß $Cu^{63}(\gamma, n)Cu^{62}$ als erwiesen betrachtet werden kann. Von den

¹⁾ R. Peierls, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 467, 1935. — ²⁾ J. Curie u. F. Joliot, Journ. Phys. **4**, 494, 1933; R. Sagane, Phys. Rev. **50**, 1141, 1936; A. Meyer, ZS. f. Phys. **105**, 232, 1937. — ³⁾ F. A. Heyn, Nature (Lond.) **138**, 723, 1936; Physica **4**, 160, 1937.

sonst bekannten Cu-Isotopen Cu^{64} und Cu^{66} ($T = 16$ h und 6 min) haben wir keines erhalten können.

Zink. $T = 38 \pm 1,3$ min. Zur chemischen Prüfung wurde bestrahltes Zinkchlorid gelöst, etwas Kupferchlorid zugesetzt und durch Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt; der Niederschlag zeigte keine Aktivität. In einem weiteren Versuch wurde zu einer bestrahlten Zinkchloridlösung etwas Nickelacetat und Essigsäure gegeben und das Nickel mit Dimethylglyoxim wieder ausgefällt. Auch dieser Niederschlag war nicht aktiv. Das aktive Produkt ist also Zink. In Frage kommt Zn^{63} und Zn^{65} (Zn^{69} scheidet wohl aus, weil Zn^{70} nur mit einer relativen Häufigkeit von 0,4% vorkommt). Für Zn^{65} hat Heyn¹⁾ $T = 60$ min gemessen. Wenn diese Zahl ähnliche Genauigkeit wie die unsere besitzt, muß unser Produkt das neue Isotop Zn^{63} sein gemäß $\text{Zn}^{64}(\gamma, n)\text{Zn}^{63}$.

Gallium. Es wurden zwei überlagerte Exponentialkurven gefunden mit $T_1 = 20$ min; $T_2 = 60 \pm 2,5$ min. Zur chemischen Prüfung wurde bestrahltes Galliumchlorid in 5,5 n Salzsäure gelöst, etwas Kupfer- und Zinkchlorid zugesetzt und nach der Vorschrift von Swift²⁾ das Gallium durch Ausschütteln mit Äther wieder abgetrennt. Kupfer wurde mit Schwefelwasserstoff, Zink mit Schwefelammonium gefällt. Beide Niederschläge wiesen keine Aktivität auf. Dagegen war das Galliumchlorid, welches aus der ätherischen Lösung wiedergewonnen wurde, radioaktiv. Hiernach gehört T_2 zu einem Ga-Isotop. Für T_1 dauerte die Trennung zu lange, doch ist ein Ga-Isotop mit dieser Halbwertszeit schon bekannt, es wurde bisher durch *Anlagerung* eines Neutrons gewonnen, während wir es offenbar durch Abspaltung eines Neutrons erhalten. Nun besteht gewöhnliches Gallium nur aus Ga^{69} und Ga^{71} , daher kann das 20 min-Isotop nur Ga^{70} sein, während der 60 min-Abfall dem neuen Isotop Ga^{68} zugeordnet werden muß. Das ebenfalls durch *Anlagerung* herstellbare Ga mit $T = 23$ h, welches wir nicht erhalten konnten, muß dann Ga^{72} sein.

Brom. Hier wurde ein Abfall der Radioaktivität nach drei überlagerten Exponentialfunktionen gefunden. Die Halbwertszeiten sind $T_1 = 5 \pm 0,5$ min; $T_2 = 16 \pm 0,9$ min; $T_3 = 4,5 \pm 0,1$ h. Zur chemischen Prüfung wurde etwas Arsentrichlorid zu einer bestrahlten Natriumbromidlösung gegeben und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag, welcher außer Arsen auch Selen enthalten sollte, war nicht radioaktiv. Die Gegenprobe wurde nach dem Verfahren von Szilard und Chalmers³⁾ gemacht:

1) F. A. Heyn, a. a. O. — 2) E. H. Swift, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2375, 1924. — 3) L. Szilard u. T. A. Chalmers, Nature **134**, 462, 1934.

Äthylbromid, mit etwas Brom versetzt, wurde bestrahlt, mit einer schwachen Lösung von Natriumsulfit bis zur Entfärbung ausgeschüttelt und hieraus das Brom als AgBr gefällt. Solche Niederschläge zeigten alle drei Halbwertzeiten und waren besonders geeignet, T_2 und T_3 zu messen: für T_3 wurde die Bestrahlung auf 4 Stunden ausgedehnt (Fig. 2).

Hiernach liegen zweifellos drei radioaktive Br-Isotope vor. Dies ist besonders interessant, weil gewöhnliches Brom nur zwei stabile Isotope $\text{Br}^{79} + \text{Br}^{81}$ enthält. Da es äußerst unwahrscheinlich ist, daß mehr als ein Neutron durch die γ -Strahlen abgespalten werden kann, so besteht die Vermutung, daß irgend zwei von den drei radioaktiven Isotopen gleiche Massenzahl haben, also „kernisomer“ sind. Eine entsprechende Vermutung ist schon früher geäußert worden, denn bei der *Anlagerung* langsamer Neutronen an Brom beobachtet man ebenfalls drei radioaktive Produkte¹⁾, und zwar mit den Halbwertzeiten $T'_1 = 18 \text{ min}$; $T'_2 = 4,2 \text{ h}$; $T'_3 = 36 \text{ h}$. Es ist nunmehr möglich, durch Kombination dieser Ergebnisse mit den unseren nicht nur das Auftreten der Kernisomerie sicherzustellen, sondern auch die Halbwertzeiten und die gemeinsame Massenzahl dieser Isomere festzulegen. Man kann nämlich kaum daran zweifeln, daß T_2 mit T'_1 und T_3 mit T'_2 identisch sind. Diese beiden Kerne müssen daher in jedem Falle größere Masse als 79, aber auch kleinere Masse als 81 haben, d. h. beide müssen Br^{80} sein. Weiter wird T_1 nur durch Neutronenabsplaltung, T'_3 dagegen nur durch Neutronenanlagerung erhalten. Somit ergibt sich die vollständige Einordnung der vier radioaktiven Br-Isotope: Br^{78} (5 min); Br^{80} (18 min und 4,2 h); Br^{82} (36 h). Die Möglichkeit, daß der 5 min-Abfall oder der 36 h-Abfall zu einem dritten Br^{80} gehören, kann wohl außer Betracht bleiben.

Molybdän. $T = 17 \pm 1 \text{ min}$. Zur chemischen Prüfung wurde bestrahltes Ammoniummolybdat in Salzsäure gelöst, etwas Eisen zugesetzt und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher Zirkon und Niob enthalten sollte, war nicht radioaktiv. Hiernach ist ein radioaktives Mo-Isotop anzunehmen. Durch *Anlagerung* von Neutronen erhält man zwei aktive Isotope von 25 min und 36 h²⁾ bzw. 30 min und 36 h³⁾. Wegen der vielen stabilen Isotope des Molybdäns ist eine sichere Zuordnung der Halbwertzeiten zu den Massen noch nicht möglich.

¹⁾ E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi u. B. Pontecorvo, Ric. Scientif. **6** (1), 581, 1935; B. Kurtschatow, I. Kurtschatow, W. Myssowsky u. L. Rusinow, C. R. **200**, 1201, 1935. — ²⁾ J. C. McLennan, L. G. Grimmet u. J. Read, Nature **135**, 147, 1935. — ³⁾ E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo u. Rasetti, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 522, 1935.

Silber. $T_1 = 2,3$ min; $T_2 = 24 \pm 1,2$ min. Zur chemischen Prüfung wurde bestrahltes Silbernitrat gelöst, Palladiumlösung zugesetzt, das Silber mit Salzsäure, dann das Palladium mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Der Silberniederschlag war radioaktiv, nicht aber der Palladiumniederschlag, welcher auch das Rhodium enthalten sollte. Diese Prüfung zeigt, daß T_2 zu einem neuen Ag-Isotop gehört. Für T_1 dauerte die Trennung zu lange, indessen ist ein Ag-Isotop mit 2,3 min bereits bekannt, es wird durch Anlagerung von Neutronen erhalten. Das zweite durch Anlagerung erhaltene Isotop von 22 sec konnten wir trotz besonderer Nachsuche nicht finden. Da als stabile Isotope nur Ag^{107} und Ag^{109} bekannt sind, ergibt sich durch dieselbe Schlußweise wie bei Ga und Br die folgende Zuordnung: Ag^{106} (24 min); Ag^{108} (2,3 min); Ag^{110} (22 sec).

Indium. $T = 1,1 \pm 0,2$ min. Wir nehmen an, daß analog den anderen Fällen ein (γ, n) -Prozeß vorliegt (sonst käme nur noch $\text{In}^{115} (\gamma, \alpha) \text{Ag}^{111}$ in Frage, was aber wegen der Höhe des Potentialwalles für α -Teilchen sehr unwahrscheinlich ist). Es sind bereits drei andere aktive In-Isotope bekannt (13 sec, 54 min, 3h), von denen wir jedoch keines durch γ -Bestrahlung erhalten konnten. Andererseits kennt man nur zwei stabile Isotope (In^{113} , In^{115}), es liegt also hier ein ähnlicher Fall wie beim Brom vor: mindestens zwei von den vier radioaktiven Isotopen müssen isomer sein. Das von uns neu beobachtete kann In^{112} oder In^{114} sein. Letzteres ist wahrscheinlicher, weil In^{113} nur zu 4,5% vorkommt. In diesem Falle würden sowohl In^{114} als auch In^{116} aus je zwei Isomeren bestehen, wenn man nicht dreifache Isomerie annehmen will. Eine sichere Zuordnung ist jedoch noch nicht möglich.

Antimon. $T = 15 \pm 0,8$ min. Da ein (γ, p) -Prozeß sowohl von Sb^{121} wie von Sb^{123} zu einem stabilen Sn führen würde, ein (γ, α) -Prozeß aber bei einem so schweren Kern ganz unwahrscheinlich ist, ist ein neues radioaktives Sb-Isotop anzunehmen. Ob dies Sb^{120} oder Sb^{122} ist, kann noch nicht sicher entschieden werden. Wahrscheinlicher ist vorläufig Sb^{120} , weil der 15 min-Abfall nicht durch Anlagerung eines Neutrons an Sb^{121} zu erhalten ist. Durch Anlagerung erhält man nur $T = 2,5$ d.

Tellur. $T = 60 \pm 3,5$ min. Vermutlich handelt es sich um Te^{127} oder Te^{129} . Bekannt war bisher nur ein radioaktives Te mit $T = 45$ min und unbekannter Masse.

4. Negative Ergebnisse.

In allen Fällen, in denen wir künstliche Radioaktivität durch γ -Strahlen erhielten, ist erwiesen oder sehr wahrscheinlich gemacht, daß ein (γ, n) -

Prozeß vorliegt. Es ist eine ganze Reihe von (γ, p) -Prozessen denkbar, welche zu Produkten führen würden, deren Halbwertszeit bereits bekannt und von solcher Größenordnung ist, daß diese Prozesse hätten beobachtet werden müssen, wenn sie mit derselben Wahrscheinlichkeit aufträten wie die beobachteten (γ, n) -Prozesse. Solche Reaktionen gehen z. B. aus von Cr^{53} , Fe^{57} , Pd^{105} , Cd^{111} , Sn^{117} , Ba^{135} , Pb^{207} . Wir haben nach solchen Prozessen ausdrücklich gesucht, aber bisher keinen gefunden.

Auf der anderen Seite lassen sich auch eine Reihe von weiteren (γ, n) -Prozessen angeben, die wir vergeblich gesucht haben, obwohl sie Produkte von bequemer Halbwertszeit liefern würden, wie z. B. N^{13} , F^{18} , Al^{26} , Si^{27} , Cl^{34} , Cu^{64} , Zn^{65} , Pd^{107} oder Pd^{109} . Von Fällen wie C^{11} und O^{15} , wo die zu leistende Ablösearbeit besonders groß ist, muß natürlich abgesehen werden. Es zeigt sich also, daß mit der hier benutzten γ -Strahlung durchaus nicht alle energetisch möglichen Kernphotoeffekte wirklich mit vergleichbaren Wahrscheinlichkeiten auftreten.

5. Wirkungsquerschnitt von Kupfer.

Mit Kupfer wurden die höchsten Anfangswerte der Radioaktivität erzielt. Deshalb wurde hier versucht, den Wirkungsquerschnitt für den (γ, n) -Prozeß abzuschätzen. Hierzu wurde die Intensität der vom Lithium ausgehenden γ -Strahlung mit dem schon erwähnten γ -Zählrohr gemessen. Das Zählrohr wurde geeicht mit einem schwachen Radiumpräparat an der Stelle des Brennflecks der Röhre. In beiden Fällen war das Zählrohr allseitig mit 2 cm Aluminium umgeben, was praktisch der Sättigungsdicke der Sekundärelektronen der γ -Strahlung des Lithiums entspricht, denn die Halbwertsdicke für diese Elektronen ist zu 0,65 cm Aluminium gemessen worden. Es muß jedoch noch die Wellenlängenabhängigkeit der Empfindlichkeit des Zählrohres berücksichtigt werden. Bekanntlich ist die Ansprechwahrscheinlichkeit im wesentlichen gegeben durch das Produkt von Absorptionskoeffizient der γ -Strahlen mal Reichweite (oder Halbwertsdicke) der Sekundärelektronen im Zählmaterial¹⁾. Auf diese Weise ergibt sich, daß unter unseren Bedingungen die Ansprechwahrscheinlichkeit für ein γ -Quant von 17 e-MV 4,5mal größer ist als für ein Quant von 1,8 e-MV, wie es unsere RaC γ -Strahlung hinter dem 1,5 cm Pb-Filter enthält. Beachtet man weiter, daß die von einem zerfallenen RaC-Atom durchschnittlich abgegebene γ -Energie 1,53 e-MV beträgt²⁾, und berücksichtigt noch die

¹⁾ H. J. v. Baeyer, ZS. f. Phys. **95**, 417, 1935. — ²⁾ L. H. Gray, Proc. Roy. Soc. London (A) **159**, 263, 1937.

Absorption der γ -Strahlen in den Filtern, so erhält man die Zahl der in der Sekunde im Lithium entstehenden γ -Quanten $= 7,5 \cdot 10^5$.

Im Gleichgewichtszustande ist die Zahl der durch die γ -Strahlen hervorgerufenen Umwandlungen gleich der Zahl der vom radioaktiven Kupfer ausgesandten Positronen. Da die Aktivität auf eine Fläche verteilt ist, die etwas größer als das Fenster des β -Zählrohres ist, so mußte das bestrahlte Kupferblech stückweise ausgemessen werden. Weiter ist zu beachten, daß die Cu-Positronen nur aus einer gewissen mittleren Tiefe zur Messung gelangen. Die Halbwertsdicke dieser Positronen wurde in Aluminium gemessen zu $0,18 \text{ g/cm}^2$. Berücksichtigt man schließlich noch die verschiedenen geometrischen Faktoren und die relative Häufigkeit des Ausgangsisotops Cu⁶³ [70%¹⁾], so findet man als Wirkungsquerschnitt $Q = 5 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$. Dieser Wert kann nicht als sehr genau gelten, gibt aber sicher die Größenordnung richtig wieder.

6. Diskussion.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß bei gewissen Elementen der Prozeß (γ, n) verhältnismäßig leicht beobachtbar ist. Dabei haben wir einen erheblichen Teil des periodischen Systems bisher nicht untersuchen können, weil uns die Elemente nicht in der nötigen Reinheit zur Verfügung standen. Ferner hätten wir auch Radioaktivitäten, deren Halbwertszeiten kleiner als 15 sec oder größer als einige Stunden sind, unter den bisherigen Versuchsbedingungen im allgemeinen nicht beobachten können, wenn ihre Stärke nicht wesentlich die sonst gefundenen übersteigt. Schließlich ist auch der bisher erforschte Intensitätsbereich der Anfangsaktivitäten noch nicht groß, er umfaßt erst etwa eine Zehnerpotenz. In diesem Bereich streuen die gefundenen Anfangsaktivitäten, wenn man sie bei gleicher γ -Intensität, bei Bestrahlung einer dicken Schicht bis zur Sättigung mißt und, soweit möglich, auf gleiche Häufigkeit der Ausgangsisotope bezieht. Diese Anfangsaktivitäten verhalten sich z. B. für Kupfer und Phosphor etwa wie 7:1. Dies bezeichnet auch ungefähr das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte, da wir uns durch einige kurze Messungen überzeugen konnten, daß die Austrittstiefen der Cu- und P-Positronen nicht sehr verschieden sind. Es ist also zu schließen, daß auch die Wirkungsquerschnitte erheblich streuen, und es ist keineswegs ausgeschlossen, daß bei größerer γ -Intensität noch einige weitere Fälle von Kernphotoeffekt sich finden lassen. Jedenfalls lehren aber die negativen Ergebnisse in Fällen wie N und Cl, wo die Halb-

¹⁾ O. Hahn, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **69**, 217, 1936.

wertzeiten der zu erwartenden Produkte von bequemer Größe wären, daß hier die Wirkungsquerschnitte noch wesentlich kleiner als in den positiven Fällen, wenn nicht gar Null sein müssen. Diese starke Variation der Wirkungsquerschnitte dürfte schwerlich ihren Grund allein in den Verschiedenheiten der Ablösearbeiten haben. Vielleicht spielen hierbei Resonanzverhältnisse eine entscheidende Rolle, denn nach den allgemeinen Vorstellungen von Bohr¹⁾ ist ja der Vorgang so zu denken, daß die zugeführte γ -Energie zuerst eine Anregung des Gesamtkernes zu einem mehr oder weniger scharf definierten Anregungszustand bewirkt, und daß dann erst diese Energie sich auf ein Neutron konzentriert, so daß dieses den Kern verlassen kann. Solange der mittlere Energieabstand der möglichen Anregungsstufen nicht wesentlich kleiner ist als die Breite der γ -Linie, wird man hiernach mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß eine gewisse Abstimmung der γ -Energie auf den Kern nötig ist, damit der Photoeffekt mit einiger Wahrscheinlichkeit eintritt. Hierüber wird sich wohl mehr sagen lassen, wenn wir die Versuche erst auf andere γ -Strahlen ausgedehnt haben.

Es muß aber auch weiterhin die Möglichkeit im Auge behalten werden, daß in einigen Fällen, namentlich bei leichten Kernen, statt des Neutrons ein geladenes Teilchen aus dem Kern abgespalten wird. Obwohl wir bisher keinen derartigen Fall fanden, soll weiter danach gesucht werden.

Was die Verteilung der durch die γ -Strahlen des Lithiums zerlegbaren Kerne im periodischen System betrifft, so gewinnt man sehr den Eindruck, daß ein gewisser mittlerer Teil des periodischen Systems bevorzugt ist. Unterhalb $Z = 29$ wurde nur ein Fall, oberhalb $Z = 52$ kein einziger beobachtet.

Bethe und Placzek²⁾ haben in einer sehr eingehenden theoretischen Untersuchung auch den Kernphotoeffekt behandelt. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß bei höheren Kernen die in Betracht kommenden Resonanzniveaus so dicht liegen, daß sie nicht einzeln in Erscheinung treten, daß vielmehr praktisch stets Mittelwerte über einen γ -Energiebereich, der groß gegen den Niveauabstand ist, zur Beobachtung kommen sollten. Dann würde der Wirkungsquerschnitt von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$ sein. Der beobachtete Wirkungsquerschnitt ist nun bei Kupfer und auch Molybdän um etwa zwei Zehnerpotenzen größer. Dies und die starken individuellen Verschiedenheiten bei benachbarten Kernen deuten wiederum darauf hin, daß Resonanzen doch eine etwas größere Rolle spielen könnten.

¹⁾ N. Bohr, *Nature* **137**, 344, 1936. — ²⁾ H. A. Bethe u. G. Placzek, *Phys. Rev.* **51**, 450, 1937.

In diesem Zusammenhang muß noch darauf hingewiesen werden, daß wahrscheinlich unsere erregende γ -Strahlung nicht ganz monochromatisch ist. Nach Delsasso, Fowler und Lauritsen¹⁾ soll sie neben der Hauptlinie von 17 e-MV, auf welche mindestens 75% der Gesamtintensität entfallen, noch eine Linie von 14 e-MV enthalten. Die Hauptlinie entsteht nach Ausweis der Energiebilanz beim direkten Übergang des angeregten Be^8 -Zwischenkernes in den Grundzustand. Die 14 e-MV-Linie kann so gedeutet werden, daß der Übergang in einen auch anderweitig bekannten tieferen Anregungszustand des Be^8 erfolgt. Nach dieser Deutung würde die Hauptlinie nur eine Halbwertbreite von etwa 11 e-kV²⁾, die Nebenlinie dagegen die viel größere Breite von rund 1 e-MV haben³⁾. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß wenigstens ein Teil unserer positiven Ergebnisse auf Rechnung dieser Nebenlinie zu setzen ist.

Heyn⁴⁾ hat kürzlich Versuche unternommen, um außer Kupfer (vgl. Ziff. 3) auch die anderen von uns durch (γ, n) -Prozesse erhaltenen Produkte aus denselben Substanzen, aber auf dem Wege $(n, 2n)$ zu gewinnen. Dies gelang in der Tat in einigen Fällen; die gemessenen Halbwertzeiten waren: $\text{Br} = 5 \text{ min}$ und 18 min ; $\text{Mo} = 21 \text{ min}$; $\text{Ag} = 2,4$ und 24 min ; $\text{Sb} = 17 \pm 1 \text{ min}$; $\text{Te} = 60 \text{ min}$. Außerdem erhielt aber Heyn positive Resultate auch bei einigen Elementen, an welchen wir mit (γ, n) keine Radioaktivität erzeugen konnten (Se , Cd , Hg , Tl), obwohl die von Heyn ermittelten Halbwertzeiten hierfür günstig gewesen wären. Hiernach gehen also die Wahrscheinlichkeiten für die beiden Arten von Prozessen, (γ, n) und $(n, 2n)$, keineswegs parallel.

Zusammenfassung.

Die durch Protonen in Li^7 erregte γ -Strahlung, welche wahrscheinlich aus einer Hauptlinie von 17 e-MV und einer Nebenlinie von 14 e-MV besteht, erregt in einigen Elementen künstliche Radioaktivität. Es wird chemisch nachgewiesen oder sehr wahrscheinlich gemacht, daß es sich stets um Isotope des bestrahlten Elementes, also um (γ, n) -Prozesse handelt. Die gemessenen Halbwertzeiten zeigen, daß ein Teil der gewonnenen Isotope schon ihrer Halbwertzeit nach bekannt, ein Teil aber neu ist. Die alten wie die neuen Isotope können größtenteils bestimmten Massenzahlen zugeordnet werden. Bei Brom wird ein Fall von Kernisomerie sichergestellt. Die Einzelergebnisse sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt. Die

¹⁾ L. A. Delsasso, W. A. Fowler u. C. C. Lauritsen, Phys. Rev. **51**, 391, 1937. — ²⁾ L. R. Hafstad, N. P. Heydenburg u. M. A. Tuve, ebenda **50**, 504, 1936. — ³⁾ G. Breit u. E. Wigner, ebenda **51**, 593, 1937. — ⁴⁾ F. A. Heyn, Nature **139**, 842, 1937.

unterstrichenen Isotope wurden von uns gewonnen, die unterstrichenen Halbwertzeiten erstmalig gefunden. Die nicht unterstrichenen Isotope und Halbwertzeiten waren schon bekannt und wurden neu zugeordnet.

Z	Radioaktive Isotope	Z	Radioaktive Isotope
15	<u>P³⁰</u> = <u>3,0 ± 0,2 min</u>	35	Br ⁸² = 36 h
29	<u>Cu⁶²</u> = <u>10,5 ± 0,3 min</u>	42	<u>Mo⁹²</u> = <u>17 ± 1 min</u>
30	<u>Zn⁶³</u> = <u>38 ± 1,3 min</u>	47	<u>Ag¹⁰⁶</u> = <u>24 ± 1,2 min</u>
31	<u>Ga⁶⁸</u> = <u>60 ± 2,5 min</u>		<u>Ag¹⁰⁸</u> = 2,3 min
	<u>Ga⁷⁰</u> = 20 min		<u>Ag¹¹⁰</u> = 22 sec
	<u>Ga⁷²</u> = 23 h	49	<u>In¹¹⁴</u> = <u>1,1 ± 0,2 min</u>
35	<u>Br⁷⁸</u> = <u>5 ± 0,5 min</u>	51	<u>Sb¹²⁰</u> = <u>15 ± 0,8 min</u>
	<u>Br⁸⁰</u> = <u>16 ± 0,9 min</u>	52	<u>Te⁹²</u> = <u>60 ± 3,5 min</u>
	<u>Br⁸⁰</u> = <u>4,5 ± 0,1 h</u>		

Die Wirkungsquerschnitte für die beobachteten Prozesse bewegen sich in ziemlich weiten Grenzen. Im Falle des Kupfers wird der Wirkungsquerschnitt zu $5 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ bestimmt. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit den gängigen theoretischen Vorstellungen diskutiert.

Heidelberg, Mai 1937, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

Über die Umwandlungsreihen des Urans, die durch Neutronenbestrahlung erzeugt werden.

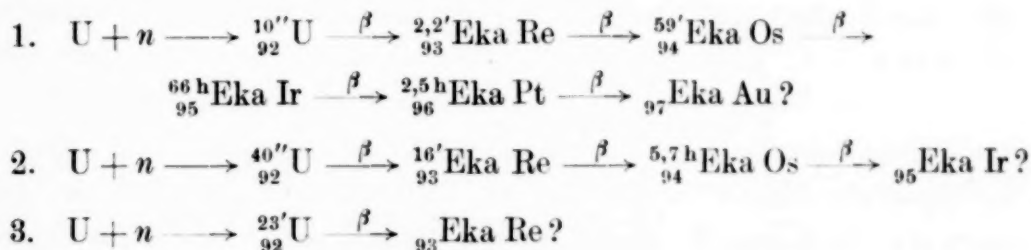
Von **L. Meitner, O. Hahn** und **F. Strassmann**.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1937.)

In einer Reihe vorangehender Arbeiten¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Bestrahlung von Uran mit Neutronen zu drei neuen Umwandlungsreihen führt, deren einzelne Glieder zum größten Teile Elemente jenseits Uran sind. Wir haben im Laufe der weiteren Untersuchung neue Ergebnisse erhalten, über die hier berichtet werden soll, so weit sie mehr physikalische Fragen berühren. Die Darstellung der chemischen Eigenschaften der einzelnen Substanzen und die genauere Beschreibung der Abtrennungsmethoden wird gleichzeitig in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft gegeben²⁾.

Genetische Zusammenhänge.

Wir wollen gleich die drei Prozesse, wie wir sie heute als gesichert betrachten, voranstellen, wobei die oberen Indizes die Halbwertszeiten, die unteren die Kernladungszahlen angeben:



Wie die Zusammenstellung zeigt, handelt es sich durchweg um β -strahlende Substanzen, was durch Wilson-Aufnahmen bewiesen wurde. Zunächst sei daran erinnert, daß, wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, die Prozesse 1 und 2 sowohl durch schnelle als durch verlangsamte Neutronen ausgelöst werden, während der Prozeß 3 *nur* bei Verlangsamung der Neutronen auftritt. Wir werden auf diesen Punkt später noch näher eingehen.

Im folgenden seien die neueren Versuche angegeben, durch die die genetischen Beziehungen in den einzelnen Reihen gesichert wurden. Alle

¹⁾ L. Meitner u. O. Hahn, *Naturwissensch.* **24**, 158, 1935; O. Hahn, L. Meitner, F. Strassmann, *Chem. Ber.* **69**, 905, 1936; L. Meitner, *Kernphysik, Vorträge am Phys. Institut d. eidgenössischen Techn. Hochschule* 1936. Verlag Jul. Springer; O. Hahn, *Chem. Ber.* **69**, 267, 1936. — ²⁾ O. Hahn, L. Meitner, F. Strassmann, *Chem. Ber.* **70**, 1374, 1937.

Messungen wurden in Geiger-Müller-Zählrohren aus Aluminium mit 0,1 mm Wandstärke und üblichem Verstärkersystem ausgeführt. Dieses System war so gewählt, daß ein möglichst großes Auflösungsvermögen erzielt wurde, so daß das von Flammersfeld¹⁾ konstruierte hoch auflösende Zählwerk mit Nutzen verwendet werden konnte. Alle Zähler waren in dicken Bleigehäusen eingebaut, in die die zu untersuchenden Präparate auf eingepaßten Bleischiffchen montiert eingeschoben wurden. Die untersuchten Präparate, die meist als feinpulverige Niederschläge vorlagen, wurden zur Vermeidung von Störungen mit besonders hergestellten, dünnen gummierten Cellophanstreifen überklebt²⁾.

Um die kurzlebigen Uranisotope nachzuweisen, wurden UX-freigemachte Uranpräparate ganz kurz mit *unverlangsamten* Neutronen bestrahlt, wobei also das Uranisotop von 23 Min. Halbwertszeit nicht entsteht. Das Uranpräparat war hierbei schon auf dem Schiffchen montiert und die erste Messung konnte dadurch 12 bis 15 Sek. nach Unterbrechung der Bestrahlung vorgenommen werden. Die Bestrahlungszeiten wurden zwischen 15 und 60 Sek. variiert. In der Fig. 1 sind zwei Kurven wiedergegeben, die zu 13 Sek. (Kurve A) bzw. 30 Sek. (Kurve B) Bestrahlungsdauer gehören und die auf das unvermeidlich nachgebildete UX korrigiert sind. Ihr Verlauf zeigt deutlich das Vorhandensein mehrerer kurzlebiger Substanzen, läßt aber trotzdem erkennen, daß bei kürzerer Bestrahlung (Kurve A) der Endverlauf steiler ist, während die Kurve B schon deutlich einen Endabfall von 2,2 Min. erkennen läßt, der zweifellos dem oben angegebenen kurzlebigen EkaRe angehört. Durch Subtraktion dieses Anteils ergibt sich die Kurve B', die neben einem schnelleren Abfall einen exponentiellen Abfall mit rund 40 Sek. zeigt. Nach Abzug dieser Aktivität erhält man die Kurve B'', die einen einheitlichen Abfall von 10 Sek. Halbwertszeit aufweist. Es ist kein Zweifel, daß die Substanzen von 10 und 40 Sek. Halbwertszeit Uranisotope sind. Denn sie haben von allen beobachteten Umwandlungsprodukten die kürzesten Halbwertszeiten und da ihr Abfall ohne jede chemische Trennung nachweisbar ist, müssen sie vor allen anderen längerlebigen Substanzen stehen. Für den 40-Sek.-Körper wurde noch durch eine typische chemische Uranreaktion bewiesen, daß es sich um ein Uranisotop handeln muß. Daß bei nur 30 Sek. langer Bestrahlung der 2,2 Min.-Körper schon erheblich den ganzen Verlauf der Abfallskurve beeinflußt, macht es wahrscheinlich, daß er aus dem Uran mit 10 Sek.

¹⁾ A. Flammersfeld, Naturwissensch. **24**, 252, 1936. — ²⁾ Der chemischen Fabrik Dr. Kalle u. Cie. in Biebrich a. Rh. danken wir auch an dieser Stelle herzlich für die Herstellung dieser Cellophanstreifen.

Halbwertszeit entsteht. Ein β -strahlendes Uran muß notwendigerweise zu einem EkaRe ($Z = 93$) führen. Dem entspricht auch das chemische Verhalten des 2,2 Min.-Körpers.

Aus dem Uranisotop von 40 Sek. Halbwertszeit entsteht entsprechend das EkaRe von 16 Min. Halbwertszeit, dessen Nachbildung sich in der

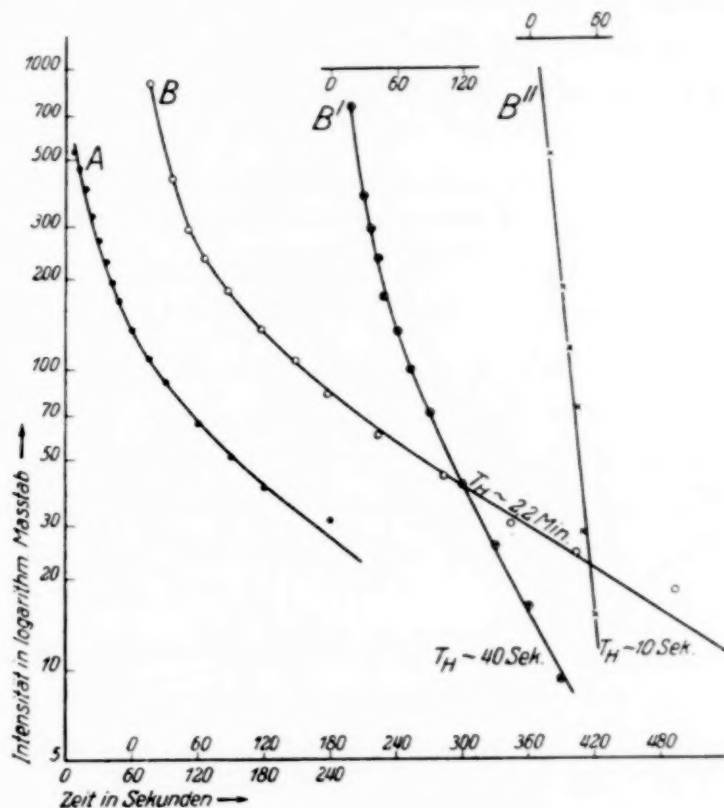


Fig. 1. Nachweis der kurzlebigen Uranisotope von 10 Sek. und 40 Sek. Halbwertszeit.

Kurve B in den beiden letzten Punkten eben angedeutet. Die größere Halbwertszeit hat es hier ermöglicht, durch verschiedenartige Reaktionen sicherzustellen, daß diese Substanz Ekarhenium ($Z = 93$) ist.

Für die gesamte Untersuchung der Umwandlungsprodukte der beiden kurzlebigen Uranisotope ist es von entscheidender Bedeutung, daß sie sich alle durch eine einfache und schnell ausführbare Reaktion (Schwefelwasserstoff-fällung in stark salzsaurer Lösung) von Uran, Protactinium, Thorium usw. quantitativ trennen lassen.

Was läßt sich nun über die nach dem Ekarhenium folgenden Umwandlungsprodukte aussagen? Ein β -strahlendes EkaRe ($Z = 93$) muß zu einem EkaOs ($Z = 94$) führen. Durch Variation der Bestrahlungsdauer konnte es sehr wahrscheinlich gemacht werden, daß der Körper mit 59 Min. Halbwertszeit aus dem EkaRe mit 2,2 Min. Zerfallszeit entsteht, also ein

Ekaosmium ($Z = 94$) ist. Sein chemisches Verhalten entspricht auch durchaus den Eigenschaften, die für ein höheres Homologes der Platinmetalle zu erwarten sind.

Andererseits konnte gezeigt werden, daß das EkaRe von 16 Min. Halbwertszeit sicher nicht den 59-Min.-Körper bildet, sondern ein längerlebigeres EkaOs. Wir hatten für dieses in früheren Arbeiten eine Halbwertszeit von 10 bis 12 Std. angegeben. Die jetzigen genaueren Messungen haben aber zu einer wesentlich kleineren Halbwertszeit von knapp 6 Stunden geführt.

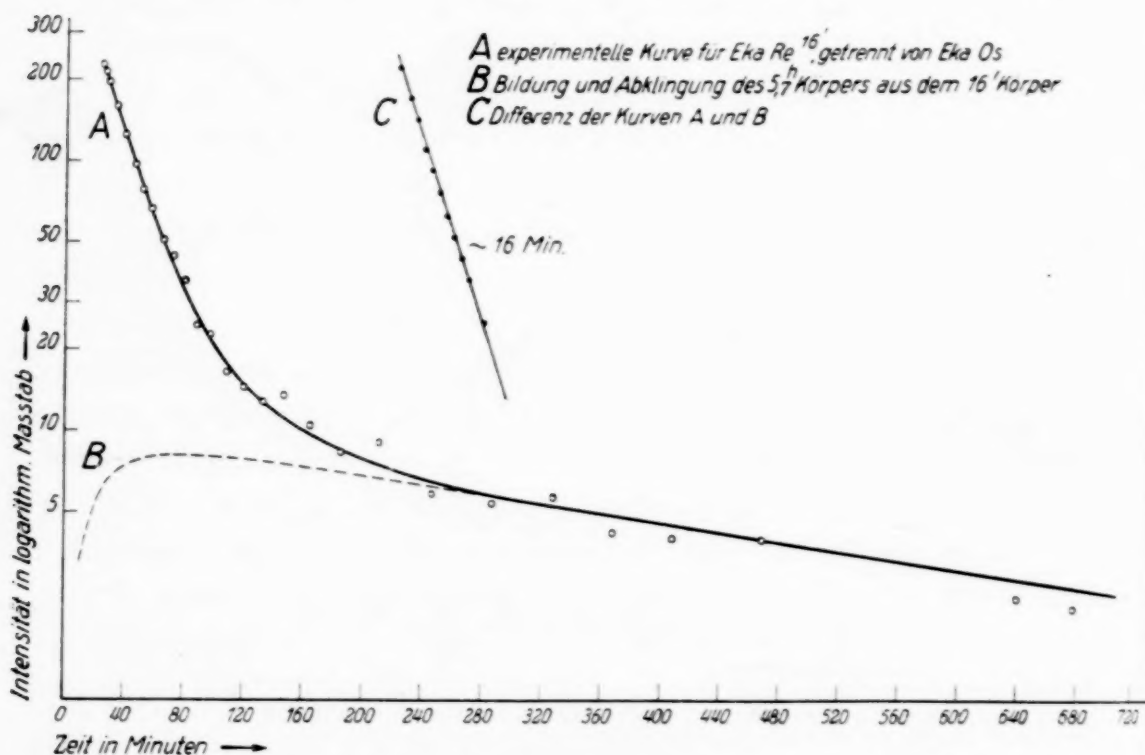


Fig. 2. Bildung des EkaOs von 5,7 Std. Halbwertszeit aus dem EkaRe 16 Min.

Der Umstand, daß wir Ekarhenium ziemlich rein von Ekaosmium abtrennen können, hat es möglich gemacht, die Nachbildung des langlebigen EkaOs aus dem 16-Min.-Körper zu beweisen. Dies zeigt die Fig. 2, in der die Kurve A die direkt gemessene Abklingung eines ursprünglich praktisch frei von EkaOs hergestellten $^{16'}$ EkaRe wiedergibt. Kurve B ist die theoretisch berechnete Anstiegs- und Abfallskurve für den 6-Std.-Körper unter der Annahme, daß er aus dem 16-Min.-Körper entsteht. Die berechnete Kurve wurde mit einem Punkt der gemessenen Kurve zur Deckung gebracht. Das Ende der experimentellen Kurve entspricht einem exponentiellen Abfall von 5,7 Std. Halbwertszeit. Die Differenz der Kurven A und B (Kurve C) ergibt eine rein exponentielle Kurve, die dem EkaRe von 16-Min. Halbwertszeit entspricht.

Daß der 66-Std.-Körper (Ekairidium, $Z = 95$) aus dem 59-Min.-Körper entsteht, und nicht aus dem längerlebigen EkaOs, beweist der Umstand, daß schon nach nur 1 Std. Bestrahlung der Verlauf der Abklingungskurven merkbare Mengen dieses Körpers erkennen läßt. Auch die Änderung seiner Aktivität bei Variation der Bestrahlungsdauer ergab sich in Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Nachbildung aus dem 59-Min.-Körper.

Die Entstehung des 2,5 Std.-Ekaplatins aus dem eben besprochenen Ekairidium konnte nach verschiedenen Methoden direkt bewiesen werden. Z. B. konnte aus einem mehrere Tage alten Präparat, das sicher nur noch den 66-Std.-Körper enthalten konnte, durch vorsichtiges Sublimieren der 2,5 Std.-Körper abgetrennt werden und sowohl seine Nachbildung im Rückstand als seine Abklingung im Sublimat verfolgt werden¹⁾.

Das β -strahlende EkaOs von 5,7 Std. Zerfallszeit führt notwendig zu einem Ekairidium, das voraussichtlich eine größere Lebensdauer als der 66-Std.-Körper haben wird. Bei sehr lang bestrahlten Präparaten haben wir oft geringe Restaktivitäten gefunden, die längere Lebensdauer als 66 Std. haben. Eine Einordnung dieser Restaktivitäten konnte aber bisher nicht vorgenommen werden.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Untersuchung lang bestrahlter Präparate, die sehr sorgfältig von letzten Spuren von Uran usw. gereinigt waren, in einem Wynn-Williams-Proportionalverstärker eine sehr schwache, aber deutlich nachweisbare α -Strahlung ergab, deren Intensität während mehrerer Monate verfolgt wurde und sich bisher als konstant erwies. Kurz bestrahlte und unbestrahlte Präparate in der gleichen Weise chemisch verarbeitet, ergaben keine merkbare α -Aktivität. Es scheint also bei langer Bestrahlung ein langlebiger α -Strahler zu entstehen, über dessen Zuordnung wir vorläufig nichts aussagen können. Weitere Versuche darüber sind im Gang.

Im vorstehenden haben wir nur die Prozesse 1 und 2 besprochen, und es sei gleich hier auf die auffallende Parallelität dieser beiden Zerfallsreihen hingewiesen.

Bei dem dritten Prozeß haben wir nur ein Umwandlungsprodukt, ein β -strahlendes Uranisotop von 23 Min. Halbwertszeit nachgewiesen, aus dem unbedingt ein (vermutlich langlebiges) Ekarhenium entstehen muß. Kurzlebige β -strahlende Umwandlungsprodukte des Urans von 23 Min.

¹⁾ O. Hahn, L. Meitner, F. Strassmann, Chem. Ber. **70**, 1. c.

Zerfallszeit sind sicher nicht vorhanden. Daß nicht etwa der 66-Std.-Körper diesem Prozeß zuzuordnen ist, ergibt sich schon daraus, daß letzterer auch mit unverlangsamten Neutronen erhalten wird, während das Uran von 23 Min. Halbwertszeit nur bei Verlangsamung der Neutronen auftritt.

Über die Energie der für die drei Prozesse wirksamen Neutronen.

Für die Erörterung der Energie der wirksamen Neutronen seien zunächst ein paar Bemerkungen über den Prozeß der Verlangsamung der Neutronen in Paraffin vorausgeschickt. Aus den Arbeiten von Amaldi und Fermi¹⁾ ist bekannt, daß schnelle Neutronen beim Durchgang durch wasserstoffhaltige Substanzen wie z. B. Paraffin (das etwa in Form von Zylindern um die Neutronenquelle gestellt wird) infolge der Zusammenstöße mit den Wasserstoffkernen bis zu thermischen Energien herab verlangsamt werden. Mit der Dicke der durchlaufenen Paraffinschicht müßte die relative Anzahl thermischer Neutronen dauernd zunehmen, wenn nicht ein Teil der thermischen Neutronen von den Wasserstoffkernen eingefangen würde, wobei schwere Wasserstoffkerne entstehen. Dieser Einfangprozeß ist allerdings relativ selten, indem aus den Messungen der italienischen Forscher folgt, daß ein Neutron thermischer Geschwindigkeit in Paraffin etwa 140 Zusammenstöße mit Protonen macht, bevor es eingefangen wird.

Wenn man also Neutronen von 10^5 bis 10^7 Volt Energie, wie sie bei Bestrahlung von Be mit den α -Strahlen von Radium + Zerfallsprodukten erzeugt werden, bei festgehaltener Geometrie der Anordnung durch Paraffin hindurchgehen läßt, so werden Neutronen von der maximal vorhandenen Energie bis zu thermischen Energien herab aus dem Paraffin austreten. Die Zahl der verlangsamten Neutronen wird zunächst mit wachsender Paraffinschicht zunehmen, ein Maximum erreichen und dann für noch dickere Paraffinschichten abnehmen. Es ist leicht einzusehen, daß dieses Maximum für thermische Neutronen erst bei größeren Paraffinschichten erreicht wird als etwa für Neutronen von einigen Volt bis etwa 100 Volt Energie. Die relative Anzahl schneller Neutronen, langsamer Neutronen und thermischer Neutronen hängt also sehr stark von der Dicke der durchlaufenen Paraffinschicht ab. Hinzu kommt nun noch die Tatsache, daß die thermischen Neutronen (wie wieder aus den Arbeiten der italienischen Forscher bekannt ist), bei den elastischen Zusammenstößen mit Wasserstoffkernen sehr stark reflektiert werden: sie laufen also innerhalb der Paraffinschichten bis zu ihrem Einfangen dauernd hin und her. Aktiviert

¹⁾ E. Amaldi u. E. Fermi, La Ric. Scient. II, Anno VII, 1, Nr. 11—12. 1936.

man daher irgendeine Substanz *innerhalb* von Paraffin, so werden die thermischen Neutronen die zu aktivierende Substanz viele Male durchlaufen und so in ihrer etwaigen Wirksamkeit sehr bevorzugt sein. Daraus ergibt sich, daß man bei Untersuchungen über die Wirksamkeit verlangsamer, aber *nicht thermischer* Neutronen hinter die zu aktivierende Substanz kein Paraffin bringen wird. Wir werden im folgenden diese Art der Bestrahlung als *außerhalb* Paraffin bestrahlt bezeichnen.

Kommt es auf Untersuchung der thermischen Neutronen, vor allem auf ihre möglichst gute Ausnutzung an, so wird das zu aktivierende Präparat *innerhalb* Paraffin bestrahlt. Will man nur schnelle Neutronen ausnutzen, so wird natürlich kein Paraffin verwendet.

Durch eine Reihe von Arbeiten verschiedener Forscher¹⁾ ist nun gezeigt worden, daß bei vielen Substanzen das Einfangen verlangsamer Neutronen ein Resonanzprozeß ist, so daß für Neutronen bestimmter Geschwindigkeit der Wirkungsquerschnitt des Einfanges sehr groß wird. Z. B. absorbiert Cadmium sehr stark die thermischen Neutronen (die daher auch als C-Neutronen bezeichnet werden) und ist für Neutronen jenseits 1 Volt praktisch durchsichtig. Silber hat eine Resonanzabsorption bei etwa 2,5 Volt und wahrscheinlich bei etwa 69 Volt, Gold bei etwa 4,5 Volt usw. Durch Vorschalten derartiger Filter vor die durch Neutronen zu aktivierende Substanz und Bestimmung der Ausbeute mit und ohne vorgeschaltetes Filter kann man entscheiden, ob die zu aktivierende Substanz auf die Resonanzgruppen der Filtersubstanzen anspricht oder nicht.

Wir haben solche Versuche in zwei Richtungen ausgeführt. Einerseits sollte dadurch die Energie der wirksamen Neutronen für die drei angeführten Umwandlungsprozesse des Urans untersucht werden; außerdem aber wurde versucht, ob sich die *relative* Häufigkeit der Prozesse 1 und 2 durch Vorschalten von Filtern beeinflussen läßt.

a) *Die wirksame Neutronenenergie für die Prozesse 1 und 2.* Da, wie im voranstehenden Abschnitt gezeigt ist, alle mit Schwefelwasserstoff fällbaren Substanzen (Transurane) den Prozessen 1 und 2 angehören, wurden für die Ausbeutebestimmungen an diesen Prozessen immer die H₂S-Fällungen verwendet. Natürlich wurden Bestrahlungszeiten, bestrahlte Mengen und Fällungsbedingungen (meistens etwa 10 mg Pt auf großer Fläche, also dünne Schichten) möglichst gut konstant gehalten.

¹⁾ T. Bjerge u. C. H. Westcott, Proc. Roy. Soc. London (A) **150**, 709, 1935; P. B. Moon u. I. R. Tillman, Nature **136**, 66, 1936; L. Szilard, ebenda **136**, 950, 1936; E. Fermi u. E. Amaldi, Ric. Scient. **2**, 443, 1936.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Beide Prozesse werden sowohl durch schnelle als durch thermische Neutronen ausgelöst, und zwar (innerhalb unserer Meßgenauigkeit) im gleichen Verhältnis. Da die Berylliumneutronen primär sicher Energien zwischen 10^5 bis etwa $14 \cdot 10^6$ Volt besitzen, ist eine Aussage über die wirksame Energie bei schnellen Neutronen nicht möglich. Messungen bei *schnellen* Neutronen *mit* und *ohne* Cadmiumfilter ergaben stets den selben Wert: die Neutronenquellen senden also primär sicher keine thermischen Neutronen aus.

Für die Ausbeutebestimmungen bei Bestrahlung mit verlangsamten Neutronen wurden Bestrahlungen *innerhalb* eines großen Paraffinzylinders (etwa 20 cm Durchmesser und 20 cm Höhe) derart gemacht, daß die Neutronenquelle (mehrere Ra-Be-Röhrchen) in der Mitte des schalenförmig aufgebauten Zylinders angeordnet war und das zu aktivierende Präparat hinter verschiedenen Paraffindicken bestrahlt werden konnte. Es wurden zunächst mit und ohne Cadmiumfilter Bestrahlungen hinter rund 4 cm Paraffin ausgeführt. Unter diesen Bedingungen wurde die Intensität durch ein 0,42 mm dickes Cadmiumfilter auf beiden Seiten des Uranpräparates auf 8,7% heruntergesetzt. Das besagt, daß unter diesen Bestrahlungsbedingungen rund 90% der Aktivierung durch thermische Neutronen ausgelöst werden. Dabei konnte auch wieder gezeigt werden, daß das $^{66}_{95}\text{EkaIr}$ und das $^{2,5}_{96}\text{EkaPt}$ zu diesen Prozessen und nicht etwa zu dem Prozeß 3 gehört. Denn bei langer Bestrahlung (21 h) mit und ohne Cadmium, war der Anteil dieser beiden Substanzen im selben Verhältnis geschwächt, wie der der kürzerlebigen Transurane.

Wurde unter Festhaltung der geometrischen Bedingungen *ohne* Paraffin, also nur mit schnellen Neutronen, bestrahlt, so ergab sich die Aktivierung zu 9,4% der innerhalb Paraffin (ohne Cadmium) erhaltenen, also wenn man die Absorption der schnellen Neutronen an Paraffin berücksichtigt, praktisch derselbe Wert, wie bei Ausschaltung der thermischen Neutronen. Daraus folgt, daß die Auslösung der Prozesse 1 und 2 einerseits durch thermische Neutronen, andererseits durch schnelle (unverlangsamte) Neutronen erfolgt.

Wurde die Bestrahlung mit und ohne beiderseitiges Cadmium *innerhalb* Paraffin so ausgeführt, daß zwischen der Neutronenquelle und dem bestrahlten Uran nur etwa 1,5 cm Paraffin eingeschaltet waren, so wurde die Aktivierungsstärke durch 0,42 mm Cadmium auf 21% heruntergesetzt. In diesem Falle waren also nur rund 80% der Aktivierung durch thermische

Neutronen ausgelöst und 20% durch schnelle. Der günstigere Raumwinkel (d. h. kleinere Entfernung) bedingt hier die stärkere Beteiligung der schnellen Neutronen.

Bei Bestrahlung *außerhalb* Paraffin (d. h. nur Paraffin zwischen Neutronenquelle und Uranpräparat, aber kein Paraffin hinter dem Uran) mit und ohne 0,46 mm Cadmium ergab sich der Anteil der thermischen Neutronen (hinter etwa 1,5 cm Paraffin) an der Auslösung der Prozesse 1 und 2 nur zu etwa 25%, da jetzt die Reflexion der thermischen Neutronen ausgeschaltet ist.

Die Tatsache, daß bei Wegfilterung der thermischen Neutronen die Intensität der Prozesse 1 und 2 die gleiche ist, wie bei Bestrahlung mit unverlangsamten Neutronen, macht es schon sehr wahrscheinlich, daß im Zwischengebiet keine Resonanzabsorption vorhanden ist. Wir haben aber, um das direkt zu prüfen, noch die Selbstabsorption im Uran für die Prozesse 1 und 2 gemessen. Die genauere Beschreibung der hierzu verwendeten Anordnung ist weiter unten bei der Besprechung der Anregungsbedingungen für den Prozeß 3 gegeben.

Die Bestrahlung wurde mit einem Uranpräparat, das 67 mg Uran/cm² enthielt, also einen dünnen „Detektor“ vorstellt, außerhalb Paraffin vorgenommen, und es wurden Parallelversuche in der Weise gemacht, daß zunächst das zu untersuchende Uran gegen die Neutronenquelle zu mit 0,46 mm Cadmium abgedeckt war, um alle thermischen Neutronen wegzunehmen. Zum Vergleich wurde dann eine Bestrahlung vorgenommen, bei der zwischen dem Cadmium und der Neutronenquelle noch eine absorbierende Uranschicht (in Form von fest gepreßtem Uranat) eingeschaltet war. Die Intensitätsdifferenz in den beiden Versuchen ist ein Maß für die Absorption der wirksamen Neutronen außerhalb des thermischen Gebietes. Bei Verwendung einer absorbierenden Schicht von 61 mg Uran/cm² konnte keinerlei Änderung in der Intensität der Prozesse 1 und 2 festgestellt werden. Die absorbierende Schicht wurde absichtlich so dünn gewählt, weil bei etwa vorhandener Resonanzabsorption wegen des Einflusses der Breite der Resonanzlinie ein einigermaßen richtiger Absorptionskoeffizient nur für dünne absorbierende Schichten erhalten werden kann. Es wurde nun ein zweiter Absorptionsversuch mit sehr viel dickerer absorbierender Schicht durchgeführt, wofür sehr fein pulverisiertes metallisches Uran¹⁾,

¹⁾ Das metallische Uran ist uns freundlicherweise von dem Naturkundig Laboratorium der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken in Eindhoven überlassen worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aussprechen möchten.

das zu einer ziemlich gut zusammenhängenden Schicht zusammengepreßt worden war, verwendet wurde. Die Dicke der Schicht betrug $1,27 \text{ g/cm}^2$. Die Intensität mit und ohne absorbierendes Filter war wieder innerhalb der Meßfehlergrenzen dieselbe; die mittlere Abweichung betrug 1% bei 2% Meßgenauigkeit. Das spricht dafür, daß außerhalb des thermischen Gebietes für die beiden ersten Prozesse kein Resonanzgebiet vorhanden ist und daß die schnellen Neutronen, wie zu erwarten, in Uran eine sehr geringe Absorption erfahren.

Das hat auch praktisch insofern Bedeutung, als es zeigt, daß man mit schnellen Neutronen sehr dicke Uranschichten bestrahlen kann, ohne fürchten zu müssen, daß sie nicht gleichmäßig durchaktiviert werden.

Wenn, wie die voranstehenden Versuche zeigen, nur unverlangsamte und thermische Neutronen im Uran zu den Prozessen 1 und 2 führen, so ist zu erwarten, daß Filter, die ausgeprägte Resonanzabsorptionsgebiete im Bereich von einem bis zu mehreren Volt besitzen und thermische Neutronen nur wenig absorbieren, die Intensität der Prozesse nicht merkbar schwächen werden. Bei den diesbezüglichen Versuchen wurden die Dicken der Filter so gewählt, daß die Resonanzneutronen sehr erheblich, die thermischen Neutronen aber noch wenig absorbiert wurden. Die Ergebnisse entsprachen der Erwartung. Es wurde stets nur eine Intensitätsverringering gefunden, die der Absorption der thermischen Neutronen in dem betreffenden Filter entsprach.

Für die Prozesse 1 und 2 ist es also charakteristisch, daß sie einerseits durch schnelle, andererseits durch thermische Neutronen ausgelöst werden und daß im Zwischengebiet keine Resonanzabsorption und vielleicht überhaupt keine wirksame Neutronenenergie vorhanden ist. Dabei sei noch folgendes betont. Wie immer die Bestrahlungsbedingungen gewählt wurden, also ob unverlangsamte oder durch Paraffin verlangsamte Neutronen einwirkten, ob die Neutronen durch Cadmium oder andere Filter gefiltert waren oder nicht, der zeitliche Abfall der Transuranfällungen war innerhalb unserer Meßgenauigkeit immer derselbe. Das besagt, daß die Prozesse 1 und 2 durch die gleichen Neutronen angeregt werden, nämlich durch thermische und (unverlangsamte) schnelle Neutronen. Allerdings könnten im Gebiet der schnellen Neutronen vielleicht verschiedene Energiebereiche wirksam sein. Mit Radium-Berylliumneutronen läßt sich diese Frage nicht prüfen, wir hoffen aber eine diesbezügliche Untersuchung mit homogenen Neutronen, z. B. aus dem Prozesse ${}^2_1\text{D} + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^3_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$ ausführen zu können.

b) *Die wirksame Neutronenenergie für den Prozeß 3.* Wir wollen jetzt noch die Anregungsbedingungen des Prozesses 3 näher untersuchen. Da für diesen Prozeß nur ein Uranisotop nachweisbar ist, so müssen zu seiner Messung relativ große Uranmengen benutzt werden. Wir haben möglichst gut reproduzierbare Schichten von $400 \text{ mg}/10 \text{ cm}^2$ verwendet und festgestellt, daß identische Versuche auf 2 bis 3% reproduzierbar waren. Da nach der Bestrahlung und nach Abtrennung der Transurane stets noch eine typische Uranfällung ausgeführt wurde, war immer eine homogene Mischung des Uranisotops mit dem unverwandten Uran sichergestellt. Das Uran von 23 Min. Halbwertszeit wird, wie schon eingangs erwähnt, durch unverlangsamte Neutronen nicht ausgelöst, wobei das Wort „nicht“ bedeutet, daß unter gleichen geometrischen Bestrahlungsbedingungen schnelle Neutronen weniger als 1% der mit verlangsamten Neutronen erhaltenen Aktivierung auslösen. Bei Versuchen mit verlangsamten Neutronen *innerhalb* Paraffin ergab sich bei 4 cm Paraffindicke zwischen Neutronenquelle und Präparat, daß ein allseitiges Cadmiumfilter von 0,2 mm Dicke etwa 35% der aktivierenden Neutronen absorbiert, also 65% der Aktivierung von nicht thermischen Neutronen herrühren. War die zwischenliegende Paraffinschicht nur etwa 1,7 cm dick, so wurde durch 0,2 mm Cadmium allseitig nur 27% weggenommen und weitere 0,2 mm Cadmium bewirkten nur noch eine Erniedrigung um 3%. Da der Prozeß 3 nicht durch schnelle Neutronen erzeugt wird, so spricht hier die geringere Wirksamkeit der thermischen Neutronen bei kleinerer vorgeschalteter Paraffindicke dafür, daß der Hauptanteil des Prozesses durch Resonanzneutronen von einigen Volt Energie ausgelöst wird, die bei kleinerem Abstand begünstigt sind. Um auf diese Resonanzneutronen zu prüfen, wurde wieder wie oben für die Transurane die Selbstabsorption in Uran gemessen. Es wurde eine genau gewogene Uranmenge, die $43 \text{ mg Uran}/\text{cm}^2$ enthielt, also eine dünne Schicht war, in geringem aber festgelegtem Abstand von der Außenseite eines Paraffinzylinders bestrahlt, in dessen mittlerer Ausbohrung (2,5 cm lichte Weite) die Neutronenquelle untergebracht war. Der Paraffinzylinder war 10 cm lang und hatte allseitig um die Ausbohrung 1,7 cm Dicke. Zwischen Zylinder und Uran konnten verschiedene Filter eingeschoben werden. Ein Cadmiumfilter von 0,46 mm Dicke bewirkte maximal 5% Abnahme (die Werte schwankten zwischen 1 und 5%) in der Aktivierungsintensität; also unter diesen Bestrahlungsbedingungen rühren sicher 95% der Intensität von nicht thermischen Neutronen her. Wurde mit und ohne Cadmium noch das früher für die Transurane verwendete Filter von $61 \text{ mg Uran}/\text{cm}^2$ (in Form von festgepreßtem Uranat) eingeschaltet, so verminderte das

Uranfilter die von nicht thermischen Neutronen ausgelöste Aktivierungsstärke in mehreren Versuchsreihen um 31 bis 34%. Dem entspricht ein mittlerer Massenabsorptionskoeffizient $\mu/\rho = 7 \text{ cm}^2/\text{g}$, also eine sehr starke Absorption im Uran. Es ist aber hierbei zu berücksichtigen, daß bei der verwendeten Anordnung die meisten Neutronen den Absorber sehr schräg durchlaufen, wodurch ein zu großer Absorptionskoeffizient vorgetäuscht wird. Eine Berechnung des Einflusses der schräg durchlaufenden Neutronen auf Absorptionsmessungen für verschiedene mittlere Winkel ist von Frisch in einer im Physical Review im Druck befindlichen Arbeit vorgenommen und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden. Unter den von uns eingehaltenen geometrischen Bedingungen und unter Berücksichtigung der Dicke der als Detektor dienenden Uranschicht ergibt sich der wirkliche Massenabsorptionskoeffizient zu $\mu/\rho = 3 \text{ cm}^2/\text{g}$. Zum Vergleich sei hier der Massenabsorptionskoeffizient für thermische Neutronen in Uran angegeben, den Dunning und Mitarbeiter gemessen und zu $0,1 \text{ cm}^2/\text{g}$ gefunden haben. Die für den Prozeß 3 maßgebenden langsamen Neutronen besitzen im Uran einen 30mal größeren Absorptionskoeffizienten, es handelt sich also offenbar um eine Resonanzabsorption. Dasselbe Uranfilter hatte, wie oben gezeigt, die Prozesse 1 und 2 überhaupt nicht merkbar beeinflussen.

Wurde nun die Absorption mit dem metallischen Uran ($1,27 \text{ g Uran/cm}^2$) als Absorber gemessen, so wurde ein erheblich kleinerer Absorptionskoeffizient gefunden. Das entspricht durchaus dem Verhalten, wie es für eine Resonanzlinie zu erwarten ist¹⁾. Für dicke Absorber wird die Absorptionskurve viel flacher als für dünne; der anfänglich fast exponentielle Verlauf der durchgelassenen Intensität als Funktion der durchlaufenen Dicke X geht asymptotisch in die Funktion $1/\sqrt{\pi\mu_R X}$ über, wenn μ_R der zur Linienmitte zugehörige (maximale) Absorptionskoeffizient ist²⁾.

Um die Energie der Resonanzneutronen zu bestimmen, wurde die Absorption dieser Neutronen in Bor gemessen und mit der Absorption thermischer Neutronen in Bor bei gleichen Meßbedingungen verglichen. Aus theoretischen Überlegungen von Fermi, Bethe u. a.³⁾ folgt nämlich, daß für langsame Neutronen der Wirkungsquerschnitt umgekehrt proportional der Geschwindigkeit ansteigt. Im besonderen haben Frisch und

¹⁾ E. Fermi u. E. Amaldi, Ric. Scient. **2**, 443, 1936; R. Jaekel, ZS. f. Phys. **104**, 762, 1937. — ²⁾ O. R. Frisch, Phys. Rev. im Druck. —

³⁾ E. Amaldi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorov, F. Rasetti u. E. Segré, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 552, 1935; H. A. Bethe, Phys. Rev. **47**, 147, 1935.

Placzek darauf verwiesen, daß für Neutronen bis etwa 50 Volt Energie, die Gültigkeit dieses $1/v$ -Gesetzes bei so leichten Kernen wie Li und B mit großer Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt werden darf¹⁾. Da man die mittlere Energie E_{th} der thermischen Neutronen kennt, kann man aus den vergleichenden Absorptionsmessungen die Energie der Resonanzneutronen erhalten nach der Formel $E_R = E_{th} \cdot \left(\frac{\mu_{th}}{\mu_R}\right)^2$, wenn μ_{th} und μ_R die Absorptionskoeffizienten der thermischen bzw. Resonanzneutronen in Bor sind. Der Wert für μ_{th} wurde den Messungen von Rasetti und Goldsmith²⁾ entnommen, der Wert μ_R wurde von uns durch entsprechende Messungen ermittelt und wieder auf schrägen Neutroneneinfall korrigiert. Da die direkte Messung den Bruchteil der absorbierten Neutronen ergibt und eine kleine Änderung in diesem Wert eine viel erheblichere Änderung in dem daraus berechneten μ/ρ -Wert bedingt und da ferner die Korrektur auf schrägen Neutroneneinfall die experimentell erhaltenen Schwankungen noch vergrößert, so sind die abgeleiteten E_R -Werte mit erheblichen Fehlern behaftet. Setzt man für E_{th} , wie jetzt allgemein üblich, den Wert $\frac{\pi}{4} k T = 0,026$ e-Volt, so ergibt sich für die Resonanzenergie als wahrscheinlichster Wert $E_R = 25 \pm 10$ e-Volt. Natürlich könnten außer diesem einen Resonanzniveau für den Prozeß 3 auch noch andere vorhanden sein. Es wurden einige Messungen mit verschiedenen Absorptionsfiltern innerhalb Paraffin ausgeführt. Z. B. hat Rh, das eine Resonanzabsorption bei 1,5 e-Volt besitzt, keinerlei Einfluß, wenn durch Cadmium vorgefiltert wird, also die thermischen Neutronen weggenommen werden; ebenso ist die Intensität mit und ohne Goldfilter (4,5 Volt Resonanzenergie) die gleiche. Bei Filterung mit Silber hatten wir in den ersten Versuchen³⁾ eine sehr große Intensitätsverminderung innerhalb Paraffin gefunden. Es war indes hierbei nicht auf die bestrahlte Uranmenge (von der ja die Selbstabsorption der Resonanzneutronen abhängt) genügend geachtet worden. Bei Wiederholung der Versuche mit genau gewogenen Uranmengen und $0,1 \text{ g/cm}^2 \text{ Ag}$ ($= 0,1 \text{ mm}$) allseitig wurde eine Abnahme der Intensität von 14% gefunden, die vermutlich der Absorption der thermischen Neutronen im Silber zuzuschreiben ist.

Zusammenfassend läßt sich über den Prozeß 3 folgendes sagen: Er wird durch schnelle Neutronen *nicht* ausgelöst und ist ein typischer

¹⁾ O. R. Frisch u. G. Placzek, *Nature* **137**, 357, 1936. — ²⁾ F. Rasetti u. H. H. Goldsmith, *Phys. Rev.* **50**, 328, 1936. — ³⁾ L. Meitner, l. c.

Resonanzprozeß mit einem Resonanzniveau bei 25 ± 10 Volt. Auffallend ist hierbei die geringe Beteiligung thermischer Neutronen, die bei Bestrahlung außerhalb Paraffin maximal 5% beträgt, während z. B. Jod, das ein Resonanzniveau bei etwa 30 Volt hat, unter ähnlichen Bestrahlungsbedingungen noch zu 20 bis 25% von thermischen Neutronen aktiviert wird.

Die Auslösungswahrscheinlichkeit der drei Prozesse.

Bei dem Versuch, etwas über die Häufigkeit der drei angeführten Prozesse auszusagen, ist zunächst der Umstand sehr erschwerend, daß der Prozeß 3 vorwiegend durch Neutronen ganz anderer Energie ausgelöst wird als die Prozesse 1 und 2. Da wir über die relative Anzahl der verschiedenen wirksamen Neutronen keinerlei sichere Angaben machen können, scheint es am sinnvollsten, nur die Prozesse 1 und 2 für die allem Anschein nach die wirksamen Neutronen die gleichen sind, auf ihre Häufigkeit zu untersuchen. Man kann dies in folgender Weise tun. Man untersucht die Schwefelwasserstofffällung eines während der Zeit Θ bestrahlten Präparates auf ihren zeitlichen Abfall im Geiger-Müller-Zählrohr. Die Fällung enthält alle zur Zeit der Abtrennung vorhandenen Transurane, deren Anteil sich dann im Laufe der Abfallszeit nach den Zerfallsgesetzen ändert, wobei durch den Zerfall auch vorher nicht vorhanden gewesene Produkte gebildet werden können. Dabei ist zweierlei zu berücksichtigen. Wir haben es bei den Transuranen mit Umwandlungsprodukten aus zwei verschiedenen Prozessen zu tun. In die Intensität der einzelnen Körper geht also die Häufigkeit des Prozesses ein, dem sie zuzuordnen sind. Außerdem aber wird die Strahlungsintensität auch noch dadurch bestimmt, welcher Bruchteil der emittierten β -Strahlen unter unseren Meßbedingungen wirklich in das Zählrohr gelangt, was von der Durchdringbarkeit der betreffenden β -Strahlen abhängt.

Die Strahlungsintensität eines Gemisches der verschiedenen Transurane zu irgendeiner Zeit t wird daher durch einen Ausdruck von der Form gegeben sein:

$$J(t) = k_1 A_1 + k_2 A_2 + k_3 A_3 + \dots,$$

wobei die Größen A_1 , A_2 usw. die Aktivitäten der einzelnen Substanzen zur Zeit t bedeuten, wenn beide Prozesse gleich wahrscheinlich wären, also für alle Produkte die Gleichgewichtsaktivitäten dieselben wären. Die Häufigkeiten der Prozesse stecken in den Größen k_1 , k_2 usw., die die Produkte aus der relativen Häufigkeit des zugehörigen Prozesses und der Ausnutzung der entsprechenden β -Strahlen darstellen. Die Größen A_1 , A_2 usw.

lassen sich (bis auf einen konstanten Proportionalitätsfaktor) auf Grund der radioaktiven Umwandlungsgesetze aus den Zerfallskonstanten λ , der Bestrahlungsdauer Θ und der Zeit t errechnen¹⁾. Die Werte $J(t)$ sind durch die Meßkurve gegeben und unter Benutzung der errechneten A -Werte kann man die *relativen* Werte der Größen k_1, k_2 usw. erhalten.

Wir haben zu diesem Zwecke zunächst folgenden Versuch gemacht. Die H_2S -Fällung aus einem 6 Stunden lang bestrahlten Uran wurde

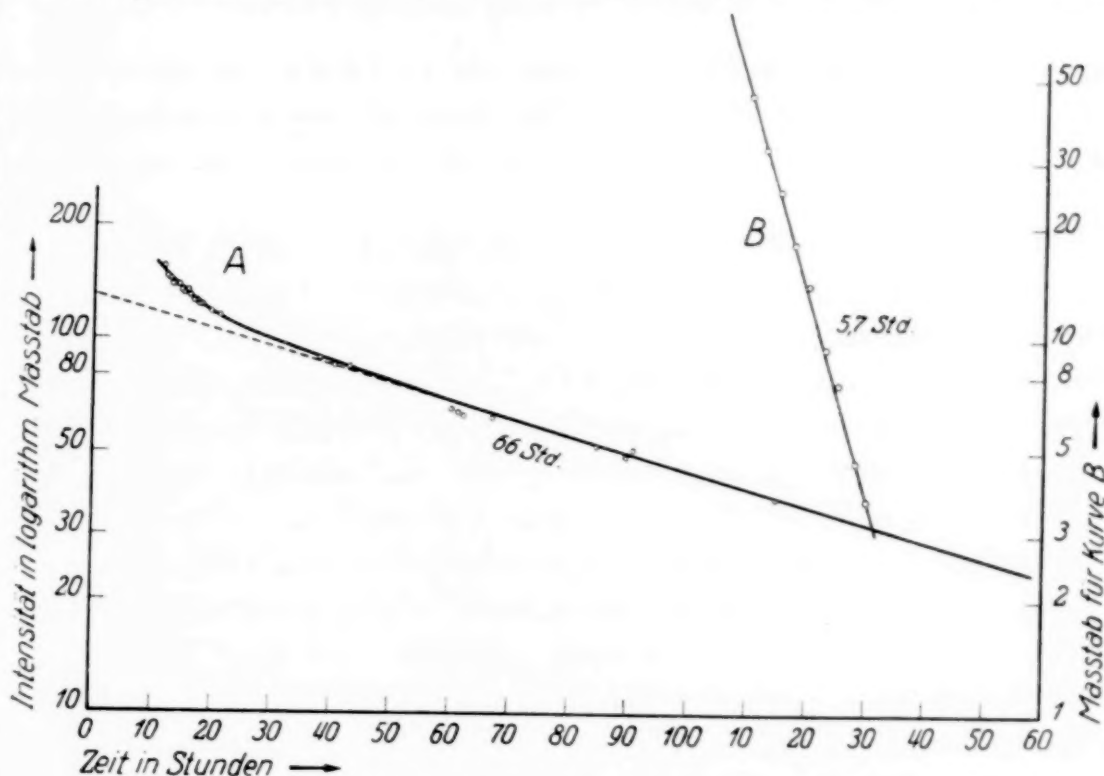


Fig. 3. Abfall des 5,7-Stunden- und des 66-Stunden-Körpers.

11 Stunden liegengelassen. Nach dieser Zeit sind die Transurane verschwunden bis auf das $^{57}_{94}\text{EkaOs}$ und das $^{66}_{95}\text{EkaIr}$ im Gleichgewicht mit seinem kurzlebigen Umwandlungsprodukt dem $^{2,5}_{96}\text{EkaPt}$. Dann wurde 150 Stunden lang eine genaue Abfallskurve aufgenommen, die in Fig. 3,

¹⁾ Herr Delbrück hat diese Rechnung freundlicherweise für uns durchgeführt. Er hat zu diesem Zweck die allgemeinen Formeln in so einfacher Weise zusammengestellt, wie sie sich unseres Wissens bisher in der Literatur nicht finden, und wir führen sie daher für die ersten drei Umwandlungsprodukte nachfolgend an. Sie sind alle auf die Gleichgewichtsmenge 1 bezogen.

$$\begin{aligned}
 A_1 &= (1 - e^{-\lambda_1 \Theta}) e^{-\lambda_1 t}, \\
 A_2 (\lambda_1 - \lambda_2) &= -\lambda_2 (1 - e^{-\lambda_1 \Theta}) e^{-\lambda_1 t} + \lambda_1 (1 - e^{-\lambda_2 \Theta}) e^{-\lambda_2 t} \\
 -A_3 (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_2 - \lambda_3) (\lambda_3 - \lambda_1) &= \lambda_2 \lambda_3 (\lambda_2 - \lambda_3) (1 - e^{-\lambda_1 \Theta}) e^{-\lambda_1 t} \\
 &\quad + \lambda_3 \lambda_1 (\lambda_3 - \lambda_1) (1 - e^{-\lambda_2 \Theta}) e^{-\lambda_2 t} \\
 &\quad + \lambda_1 \lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2) (1 - e^{-\lambda_3 \Theta}) e^{-\lambda_3 t}.
 \end{aligned}$$

Kurve *A*, wiedergegeben ist. Nach einem anfänglich schnelleren Abfall von dem 5,7-Stunden-Körper erfolgt der Abfall rein exponentiell mit 66 Stunden Halbwertszeit. Zieht man die zurückextrapolierte Aktivität des 66-Std.-Körpers von der Anfangsaktivität ab, so erhält man die Kurve *B*, die einen einheitlichen Abfall von 5,7 Stunden Halbwertszeit aufweist. Jeder Punkt der Kurve *A* muß der Gleichung entsprechen

$$J(t) = k'_2 A'_2 + k_2 A_2 + k_3 A_3, \quad (2)$$

wenn sich die Größen aufeinanderfolgend auf die Körper von 5,7, 66 und 2,5 Stunden Halbwertszeit beziehen. Man kann also die Kurve benutzen, um das Verhältnis der Größe $k'_2 : k_2 + k_3$ zu bestimmen. Es ergab sich zu 1 : 5,6.

Für die Bestimmung von $k_2 : k_3$ wurde folgender Versuch ausgeführt. Die aus einem lang bestrahlten Uran abgetrennten Transurane wurden so lange liegengelassen, bis alle Umwandlungsprodukte, mit Ausnahme des 66-Std.-Körpers (im Gleichgewicht mit dem 2,5-Std.-Körper) zerfallen waren. Dann wurde der 66-Std.-Körper praktisch quantitativ von seinem Umwandlungsprodukt befreit¹⁾ und das erhaltene Präparat in zwei ungleiche Teile geteilt. Der größere Teil wurde mit 0,2 mm Al abgedeckt, um die sehr wenig durchdringenden β -Strahlen des 66-Std.-Körpers zu absorbieren und dann wurde der zeitliche Anstieg der β -Strahlung aus der Nachbildung des 2,5-Std.-Körpers gemessen. Auf diese Weise kann man feststellen, zu welchem Prozentsatz der 2,5-Std.-Körper ursprünglich abgetrennt war. Der kleine Rest des Präparats wurde direkt auf die Zunahme der β -Strahlung untersucht. Durch Vergleich der beiden so erhaltenen Anstiegskurven ergibt sich das Verhältnis der Größen $k_2 : k_3$, es wurde der Wert 1 : 11 gefunden. Die β -Strahlen des 66-Std.-Körpers sind also, wie zu erwarten ist, sehr wenig durchdringend.

Schließlich wurde ein Versuch mit einstündiger Bestrahlung und nachheriger H_2S -Fällung so angestellt, daß nur das $^{167}_{93}\text{EkaRe}$, das $^{59}_{94}\text{EkaOs}$ und die aus ihnen entstehenden langlebigeren Substanzen vorhanden waren. Für die letzteren waren jetzt die relativen k -Werte bereits bekannt. Für den 16-Min.-Körper wurde der Wert $k'_1 = 1$ gesetzt und dann aus der experimentellen Abfallskurve die übrigen k -Werte (auf $k'_1 = 1$ bezogen) errechnet. Sie sind im folgenden zusammengestellt, und zwar gleich so, daß die (ungestrichenen) k -Werte den Umwandlungsprodukten des Prozesses 1, die k' -Werte den Umwandlungsprodukten des Prozesses 2 zugeordnet sind.

¹⁾ O. Hahn, L. Meitner, F. Strassmann, Chem. Ber. **70**, 1. c.

Die Verhältnisse der k - bzw. der k' -Werte untereinander sind (bei gegebener Zählerwanddicke) selbstverständlich nur von der Durchdringbarkeit der betreffenden β -Strahlen abhängig, während in das Verhältnis k/k' auch noch die Wahrscheinlichkeiten der Prozesse 1 und 2 eingehen.

Tabelle 1. Relative Beteiligung der einzelnen Körper an der Strahlungsintensität.

Umwandlungsprodukt	k	Umwandlungsprodukt	k'
$^{59'}\text{Eka Os}$	0,58	$^{16'}\text{Eka Re}$	(1)
$^{66\text{h}}\text{Eka Ir}$	0,07	$^{5,7\text{h}}\text{Eka Os}$	0,15
$^{2,5\text{h}}\text{Eka Pt}$	0,80		

Betrachten wir die Umwandlungsprodukte des Prozesses 1, so ist die Beteiligung (Durchdringbarkeit) der β -Strahlen des 59-Min.-Körpers, wie zu erwarten, erheblich größer als die des 66-Std.-Körpers; denn die (maximale) Energie der β -Strahlen und die Zerfallskonstante einer radioaktiven Substanz sind (normalerweise) in der Weise miteinander verknüpft, daß sie gleichzeitig wachsen [erste Sargentsche Kurve¹⁾]. Dagegen ist die Durchdringbarkeit der β -Strahlen beim 2,5-Std.-Körper größer als beim 59-Min.-Körper, was auch noch direkt durch Wilson-Aufnahmen im Magnetfeld bestätigt wurde. Solche Fälle größerer Durchdringbarkeit der β -Strahlen bei kleinerer Zerfallskonstante sind auch bei den gewöhnlichen radioaktiven Substanzen, wie RaC, RaE, ThC, bekannt (zweite Sargentsche Kurve) und werden nach der Fermischen Theorie²⁾ als verbotene Übergänge gedeutet, d. h. als Übergänge, bei denen das Impulsmoment des ursprünglichen und des entstehenden Kerns voneinander verschieden sind. Danach wäre also der Übergang von $^{2,5\text{h}}_{96}\text{EkaPt} \xrightarrow{\beta} {}_{97}\text{EkaAu}$ als verbotener Übergang mit gleichzeitiger Änderung des Kernspins aufzufassen.

Für die beiden Umwandlungsprodukte des Prozesses 2 sind die k' -Werte so, wie sie nach den Halbwertszeiten etwa zu erwarten sind, es handelt sich also hier voraussichtlich um β -Strahlübergänge ohne Änderung der Kernimpulsmomente.

In das Verhältnis k_1/k'_1 gehen, wie schon betont, neben der Durchdringbarkeit der β -Strahlen des 59-Min.-Körpers im Verhältnis zu der des 16-Min.-Körpers auch noch die Wahrscheinlichkeiten der Prozesse 1 und 2 ein. Um über diese etwas aussagen zu können, sind Wilson-Auf-

¹⁾ B. W. Sargent, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 659, 1933. —

²⁾ E. Fermi, ZS. f. Phys. **88**, 161, 1934.

nahmen im Magnetfeld mit verschiedenen lang bestrahlten Präparaten, und zwar einerseits mit frisch hergestellten, andererseits mit älteren Präparaten gemacht worden¹⁾. Die Ausmessung der Aufnahmen ergab, daß die β -Strahlen des $^{16'}_{93}\text{EkaRe}$ sehr viel durchdringender sind als die des $^{59'}_{94}\text{EkaOs}$. Für das erstere ergab sich als Maximalenergie $E_\beta \sim 3 \cdot 10^6$ Volt. Für das letztere $E_\beta \sim 0,6 \cdot 10^6$ Volt. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß der kleinere k -Wert für den 59-Min.-Körper von der geringeren Durchdringbarkeit der β -Strahlen und nicht von einer kleineren Auslösewahrscheinlichkeit des Prozesses 1 herrührt. Damit steht auch in Übereinstimmung, daß sich aus den Wilson-Aufnahmen für den 2,5-Std.-Körper die maximale Energie der β -Strahlen zu etwa $0,7 \cdot 10^6$ Volt ergab, also etwas größer als für den 59-Min.-Körper, wie nach den zugehörigen k -Werten zu erwarten war.

In erster Näherung wird man also die Prozesse 1 und 2 als gleich wahrscheinlich betrachten dürfen.

Da aus den vorstehenden Berechnungen für jede Bestrahlungsdauer Θ der Anteil der Aktivität für die einzelnen Umwandlungsprodukte bekannt ist, wurde versucht, für den 16-Min.-Körper und damit für den Prozeß 2 die absolute Ausbeute bei Bestrahlung mit *schnellen* Neutronen zu bestimmen. Im radioaktiven Gleichgewicht muß die Zahl der pro Sekunde vom 16-Min.-Körper ausgesandten β -Strahlen $J^{16'}$ gleich sein der Zahl der pro Sekunde vom bestrahlten Uran absorbierten Neutronen, die zum Prozeß (2) führen. Da aus den obigen Absorptionsmessungen folgt, daß der Massenabsorptionskoeffizient μ der schnellen Neutronen in Uran sehr klein ist, so ist die Zahl der absorbierten Neutronen proportional μ und proportional der durchstrahlten Menge Uran/cm², die gleich x gesetzt sei, und die auf Schrägheit der durchlaufenden Neutronen korrigiert wurde. Bezeichnet N die Zahl der Neutronen pro mg Ra + Be, Q die Menge Ra + Be in mg gemessen und Ω den wirksamen Raumwinkel, so ist

$$NQ \cdot \Omega \cdot \mu \cdot x = J^{16'}.$$

Der Zähler zeigt von den ausgesandten β -Strahlen nur einen gewissen Bruchteil an. Da die obere Grenze des β -Strahlspektrums des 16-Min.-Körpers der des Spektrums von UX_2 sehr nahe liegt, haben wir durch Messung genau gewogener kleiner Uranmengen, die in derselben Schicht verteilt waren, wie die Ekarhenium-Niederschläge, die Zählerausbeute für UX_2 zu 1/6,2 bestimmt und diesen Wert für den 16-Min.-Körper zu-

¹⁾ L. Meitner, Ann. d. Phys. (5) **29**, 246, 1937.

grunde gelegt. Für die Zahl N haben wir als Mittel aus mehreren Bestimmungen verschiedener Forscher¹⁾ den Wert $N = 10^4$ verwendet.

Es ergab sich hieraus $\mu = 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{g}$. Daraus berechnet sich der Wirkungsquerschnitt für *schnelle* Neutronen, die zum Prozeß 2 führen zu

$$\sigma = 1,6 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2.$$

In dieser Bestimmung für σ ist nur die Zahl N der pro mg Be + Ra emittierten Neutronen erheblich unsicher, doch kann der Wert wohl nur um einen Faktor 2 im einen oder anderen Sinne fehlerhaft sein.

Nimmt man an, daß der Prozeß 1 mindestens die gleiche Wahrscheinlichkeit hat wie der Prozeß 2, so ergibt sich der gesamte Wirkungsquerschnitt für das Einfangen *schneller* Neutronen in Uran zu $\sigma = 3,5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$.

Da aus den Messungen von Dunning, Pegram, Fink und Mitchell²⁾ die Absorptionsquerschnitte schwerer Kerne mehr als zehnmal größer gefunden wurden, so ist damit gezeigt, daß für schnelle Neutronen der Einfangquerschnitt schwerer Kerne erheblich kleiner ist als der Streuquerschnitt.

Über die Art der Auslösungsprozesse.

Versucht man, sich ein Bild über die Art der drei Auslösungsprozesse zu machen, so fällt zunächst auf, daß die Prozesse 1 und 2 ganz parallel verlaufen, die Energie der auslösenden Neutronen für beide Prozesse dieselbe zu sein scheint und einerseits im thermischen Gebiet, andererseits im Bereich großer Energien liegt. Sie verhalten sich also ähnlich wie die Prozesse, die bei schweren Kernen (z. B. Gold) durch Anlagerung eines Neutrons instabile Isotope mit einem um eine Einheit höheren Atomgewicht erzeugen. Das ursprüngliche Uran enthält drei Isotope mit den Atomgewichten 238, 235 und 234, deren relative Häufigkeiten sich wie 1 : 0,003 : 0,00007 verhalten. Da die Prozesse 1 und 2 durch schnelle Neutronen ausgelöst werden und wie im voranstehenden Abschnitt gezeigt wurde (auf Uran 238 bezogen) einen Wirkungsquerschnitt von $1,6 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ haben, sieht man leicht ein, daß die beiden Isotope 235 und 234 nicht als Ausgangsatome der Prozesse in Frage kommen. Denn sie würden zu Wirkungsquerschnitten von einer Größe führen, die für schnelle Neutronen ausgeschlossen ist. Es müssen also beide Prozesse vom Uran 238 ausgehen und, wie schon erwähnt, ver-

¹⁾ R. Jaeckel, ZS. f. Phys. **91**, 493, 1934; F. A. Paneth u. H. Lohleit, Nature **136**, 950, 1935; E. Amaldi u. E. Fermi, Ric. Scient., I. c. —

²⁾ I. R. Dunning, G. B. Pegram, G. A. Fink u. D. P. Mitchell, Phys. Rev. **48**, 265, 1935.

halten sie sich in den Anregungsbedingungen sehr ähnlich wie die direkten Anlagerungsprozesse bei stabilen schweren Kernen. Wir haben schon vor einiger Zeit auf die Möglichkeit hingewiesen, daß zwei „isomere“ Urkerne mit dem Atomgewicht 239 entstehen, die trotz gleicher Kernladung und gleichem Atomgewicht mit verschiedenen Zerfallskonstanten zerfallen und so Anlaß zu den zwei Umwandlungsreihen geben¹⁾. Soweit die beiden Reihen parallel verlaufen, müßten dann je zwei entsprechende Glieder „isomere“ Kerne darstellen. Diese „isomeren“ Kerne können sich nur in ihrem Anregungszustand unterscheiden und der β -Zerfall muß eintreten, bevor durch Ausstrahlung der eine Anregungszustand in den anderen übergeht, d. h. der eine Zustand muß metastabil sein. v. Weizsäcker²⁾ hat in einer theoretischen Untersuchung gezeigt, daß, wenn ein Kern in zwei Anregungszuständen vorkommt, die sich durch genügend große Differenzen im Impulsmoment voneinander unterscheiden, der höher angeregte Zustand metastabil sein kann, so daß damit die Möglichkeit β -labiler isomerer Kerne gegeben wäre.

Die Frage isomerer Kernzustände ist auch bei anderen Elementen in Erscheinung getreten, z. B. beim Brom und hat in letzter Zeit durch die Versuche von Bothe und Gentner³⁾ eine gewisse Stütze erhalten. Es scheint uns daher nicht unwahrscheinlich, daß die Prozesse 1 und 2 zwei isomere Reihen darstellen. Ein Übergang aus dem einen Anregungszustand eines isomeren Kernes in den anderen kann nur durch Ausstrahlung (γ -Strahlung) oder durch (mehrere) verbotene β -Strahlübergänge stattfinden. Im vorangehenden Abschnitt ist dargelegt worden, daß sehr wahrscheinlich der β -Strahlübergang des EkaPt in EkaAu ein verbotener Übergang ist (mit Änderung des Impulsmoments). Außerdem ist an anderer Stelle gezeigt worden⁴⁾, daß eine vorläufige Untersuchung über die γ -Strahlung der Transurane eine erheblich stärkere γ -Strahlung beim ^{59'}EkaOs als beim ^{16'}EkaRe ergeben hat. Beide Tatsachen könnten, wenn die Weizsäckersche Vorstellung zu Recht besteht, darauf hinweisen, daß der Prozeß 1 von dem metastabilen Zustand des U 239 ausgeht, dessen Impulsmoment erheblich größer sein müßte als das des U 239, das zum Prozeß 2 führt. Damit besteht die Möglichkeit, daß an irgendeiner Stelle (jenseits des EkaPt) der Prozeß 1 in den Prozeß 2 übergeht.

Was den Prozeß 3 betrifft, so ist er ein sehr ausgesprochener Resonanzprozeß, der wenig auf thermische und — innerhalb unserer Meßgenauigkeit —

¹⁾ L. Meitner, l. c. — ²⁾ C. F. v. Weizsäcker, Naturwissensch. **24**, 813, 1936. — ³⁾ W. Bothe u. W. Gentner, Naturwissensch. **37**, 284, 1937. —

⁴⁾ L. Meitner, Ann. d. Phys., l. c.

gar nicht auf schnelle Neutronen anspricht. Ursprünglich hatten wir angenommen, daß bei diesem Prozeß das Einfangen des Neutrons mit einer Abspaltung eines α -Teilchens verknüpft sei, so daß zunächst ein kurzlebiges β -strahlendes Thorium entsteht, das über ein kurzlebiges β -strahlendes Protactinium zu dem Uran von 23 Min. führt. Die genauere chemische Untersuchung hat aber gezeigt, daß keinerlei Th- oder Pa-Produkte nachweisbar sind, womit unsere ursprüngliche Deutung schon sehr unwahrscheinlich wurde. Inzwischen hat Herr v. Droste in unserem Institut einen direkten Versuch ausgeführt, um festzustellen, ob ein Prozeß nach dem Schema $U + n \rightarrow Th + \alpha$ vorhanden ist. Es wurde zu diesem Zwecke mit einer Wynn-Williams-Anordnung nachgesehen, ob während der Bestrahlung des Urans mit Neutronen α -Strahlen auftreten. Die ausführlichere Beschreibung des Experiments wird v. Droste an anderer Stelle geben. Hier sei nur das Resultat angeführt, daß keine α -Strahlen beobachtet wurden, obwohl die Zahl von α -Teilchen, die hätte auftreten müssen, wenn der Prozeß 3 mit α -Abspaltung erfolgt, zehnmal größer sein sollte als die Grenze der Nachweisbarkeit. Durch dieses Ergebnis ist eine α -Abspaltung übrigens nicht nur für den Prozeß 3, sondern auch für die Prozesse 1 und 2 als ausgeschlossen zu betrachten.

Daß der Prozeß 3 etwa vom Uran 235 seinen Ausgang nimmt, ist auszuschließen, weil aus dem gemessenen Absorptionskoeffizienten in Uran sich der Resonanzabsorptionsquerschnitt dann zu $300000 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ergeben würde, also erheblich größer als $\lambda^2/4\pi$, wenn λ die zugehörige de Broglie-Wellenlänge ist.

Diese Ergebnisse drängen zu dem Schluß, daß auch der dritte Prozeß vom Uran 238 ausgeht und einen einfachen Einfangprozeß darstellt. Das würde zu einem dritten isomeren Kern U 239 führen, der die Besonderheit hätte, daß er nur durch Resonanzneutronen gebildet werden kann. Die Annahme dreier isomerer Kerne bedeutet eine erhebliche Schwierigkeit auch für die angeführte Modellvorstellung von Weizsäcker und läßt es möglich erscheinen, daß die Isomerie auf ganz anderer Grundlage zustandekommt, die vielleicht wieder zu einer Annäherung an Analogien mit Molekülaufbauvorstellungen führen könnte.

Zusammenfassung.

1. Es werden die drei Umwandlungsprozesse, die im Uran bei Bestrahlung mit Neutronen auftreten, dargelegt und neuere Versuche beschrieben, durch die die genetischen Beziehungen in den einzelnen Reihen gestützt werden.

2. Es wird versucht, die Energie der für die drei Prozesse wirksamen Neutronen zu bestimmen. Es ergibt sich, daß die Prozesse 1 und 2 durch schnelle (unverlangsamte) und durch thermische Neutronen ausgelöst werden. Absorptionsversuche mit Uran als Absorber zeigen, daß für diese beiden Prozesse im Zwischengebiet zwischen thermischen und schnellen Neutronen kein Resonanzgebiet vorhanden ist.

Der Prozeß 3 wird merkbar *nur* durch verlangsamte Neutronen angeregt. Er ist ein typischer Resonanzprozeß mit einem Resonanzniveau bei 25 ± 10 Volt. Der Massenabsorptionskoeffizient der Resonanzneutronen in Uran wurde zu $\mu/\rho = 3 \text{ cm}^2/\text{g}$ bestimmt.

3. Aus Wilson-Aufnahmen im Magnetfeld wurde festgestellt, daß die β -Strahlen des EkaRe von 16 Min. Halbwertszeit eine Maximalenergie von mehr als $3 \cdot 10^6$ Volt besitzen. Da die β -Strahlen des UX_2 eine ähnliche Maximalenergie haben, konnte mit ihrer Hilfe die Meßapparatur geeicht und dadurch die absolute Ausbeute für das $^{16}\text{EkaRe}$ und somit für den Prozeß 2 bei Bestrahlung mit *schnellen* Neutronen erhalten werden. Der Einfangquerschnitt für die schnellen Neutronen in Uran, die zum Prozeß 2 führen, ergab sich zu $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$.

Durch rechnerische Analyse der zeitlichen Abfallskurven wurde die relative Beteiligung an der gemessenen Aktivität für alle Transurane (abgesehen vom $^{2,2}\text{EkaRe}$) festgestellt. Ein Vergleich der erhaltenen Beteiligungswerte mit der Energie der β -Strahlen, wie sie sich aus Wilson-Aufnahmen ergeben, weist darauf hin, daß in erster Näherung die Prozesse 1 und 2 gleich wahrscheinlich sind. Daraus ergibt sich der Gesamteinfangquerschnitt der schnellen Neutronen im Uran zu etwa $\sigma = 3,5 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ also erheblich kleiner als die von Dunning u. a. gemessenen Absorptionsquerschnitte schwerer Kerne.

Aus den Beteiligungswerten läßt sich auch eine Aussage darüber machen, ob bei dem β -Zerfall der einzelnen Substanzen ein erlaubter oder ein verbotener Übergang vorliegt.

4. Die Versuche, die Art der Auslösungsprozesse festzustellen, haben ergeben, daß bei allen drei Prozessen keine α -Abspaltung stattfindet und für alle drei Prozesse wegen der Größe der gefundenen Wirkungsquerschnitte eine Herleitung vom Uran 235 und erst recht vom Uran 234 ausgeschlossen erscheint. Also müssen die Prozesse Einfangprozesse des Uran 238 sein, was zu drei isomeren Kernen Uran 239 führt. Dieses Ergebnis ist mit den bisherigen Kernvorstellungen sehr schwer in Übereinstimmung zu bringen.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Albertus-Universität,
Königsberg i. Pr.)

Über ein neues Absorptionsspektrum des zweiatomigen Schwefels.

Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von Heinrich Cordes¹⁾.

Von **Peter W. Schenk.**

(Eingegangen am 15. Mai 1937.)

In einer kürzlich an dieser Stelle unter obigem Titel veröffentlichten Untersuchung gibt H. Cordes eine von der bisherigen Ansicht abweichende Deutung eines in SO von mir²⁾ in Absorption gefundenen Bandenspektrums, indem er für dieses ein metastabiles S₂-Gas verantwortlich macht. Da er an diese Deutung den Schluß knüpft, daß „das primär gebildete SO nur eine kurze Lebensdauer zu haben scheint und die als chemische Reaktionen des SO gedeuteten Umsetzungen wenigstens zum Teil auf Reaktionen des metastabilen Schwefels zurückgeführt werden zu müssen scheinen“, muß darauf hingewiesen werden, daß es bisher ohne Anwesenheit von Sauerstoff niemals möglich gewesen ist, dieses Spektrum zu erhalten. Dagegen tritt dieses Spektrum auch in Schwefelmonoxyd, das auf ganz anderem Wege erzeugt wurde³⁾, wie nach $\text{SOCl}_2 + 2 \text{Ag} = 2 \text{AgCl} + \text{SO}$ und einer Reihe analoger Umsetzungen sowie bei der Verbrennung von Schwefel, bei der Umsetzung von Schwefeldampf mit SO₂ am glühenden Nernst-Stift, bei der thermischen Dissoziation von SOCl₂ und SOBr₂ usw. auf. Weiterhin zeigten Molekulargewichtsbestimmungen des Gases innerhalb der Meßfehler kein Anzeichen für das Vorhandensein von S₂-Gas. Weitere chemische Untersuchungen, über die in Kürze an anderer Stelle⁴⁾ berichtet werden wird, zeigen mit aller wünschenswerten Sicherheit, daß das aus der Entladung abgesaugte Gas aus Schwefelmonoxyd bzw. seinen Polymeren

¹⁾ H. Cordes, ZS. f. Phys. **105**, 251, 1937. — ²⁾ P. W. Schenk, ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. **211**, 150, 1933. — ³⁾ Peter W. Schenk, ebenda **220**, 268, 1934; H. Platz, ebenda **215**, 113, 1933; H. Triebel, ebenda **229**, 305, 1936; H. Cordes u. Peter W. Schenk, ZS. f. Elektrochem. **39**, 594, 1933. — ⁴⁾ Peter W. Schenk, ZS. f. anorg. u. allgem. Chem., erscheint demnächst.

besteht. Da die ersten Banden bei einem Gesamtdruck an SO von 10^{-3} mm auftreten (bei einer Länge der absorbierenden Schicht von 1 m), SO aber im Gegensatz zu der Ansicht von Cordes sich als recht stabil erweist, dürften höchstens wenige Prozente des S_2 -Gases, die chemisch nicht nachweisbar sein könnten, für die außerordentlich intensive Absorption verantwortlich zu machen sein so etwa, daß auf der in der genannten Arbeit wiedergegebenen Aufnahme die noch eben erkennbaren Banden einen Partialdruck vom 10^{-5} und die intensivsten einen Partialdruck von 10^{-3} mm S_2 -Gas zuzuschreiben wären, da sie nach meinen Messungen etwa einem Partialdruck an SO von 10^{-3} bzw. 10^{-1} mm entsprechen.

Königsberg i. Pr., den 14. Mai 1937.
